ÜBER DIE AUFLÖSUNGSGESCHWINDIGKEIT VON ZINK IN SAUREN LÖSUNGEN.

11555.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE MIT GENEHMIGUNG

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

IN UPSALA

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

IM LEHRSAAL NR. 7

MITTWOCH DEN 29. MAI 1901, UM 10 UHR VORMITTAGS

ÖFFENTLICH VERTEIDIGT WERDEN WIRD

VON

TYCHO ERICSON-AURÉN

LIC. PHIL.

AGAD. LUND BAT. BIBL.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548928_0091

Einleitung.

Die älteste bekannte Untersuchung über die Geschwindigkeit, mit der Zink von Säuren angegriffen wird, rührt von A. DE LA RIVE[1] her. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dafs Zink verschiedener Sorten von gleichartigen und gleich stark konzentrierten Säuren mit verschiedener Geschwindigkeit gelöst wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Zinksorte hängt in hohem Grade ab von dem gröfseren oder geringeren Freisein des Metalles von Verunreinigungen durch andere Metalle. Zink, das Spuren von anderen Metallen, z. B. Eisen, Blei, Kadmium, enthält, löst sich bedeutend leichter, als wenn das Metall annähernd frei von solchen Beimengungen ist. Reines Zink erweist sich als ziemlich schwerlöslich selbst in starken Säuren. Diese Entdeckung veranlafste DE LA RIVE, seine bekannte Hypothese aufzustellen, nach welcher die Auflösung von Zink in einer Säure auf dem Auftreten von galvanischen Lokalströmen an der Berührungsfläche zwischen Zink und Säure beruht. Die im Zink vorkommenden Beimengungen von anderen Metallen sollen zusammen mit dem Zink kleine galvanische Elemente bilden; durch die Wirksamkeit dieser Elemente wird das Zink auf gleiche Weise in Lösung gebracht wie in einem gewöhnlichen galvanischen Element, und wird Wasserstoff an den als Kathoden fungierenden Metallpartikeln, wie sie als Verunreinigungen im Zink vorhanden sind, ausgeschieden. Wie ansprechend auch diese Hypothese erscheint, vermag sie doch nicht zur Genüge die verschiedene Geschwindigkeit zu erklären, mit der Säuren auf verschiedene Zinksorten einwirken. Die Auflösungsgeschwindigkeit sollte nach DE LA RIVE's Hypothese um so gröfser sein, je gröfser die elektromotorische Kraft ist, die das aus dem Zink und dem verunreinigenden Metall

[1] *Ann. Chim. Phys.* **1830**, 425.

gebildete galvanische Element besitzt. Das ist jedoch, wie Spring und Aubel[1] gezeigt haben, nicht immer der Fall. Auch die Thatsache, dafs reines Zink ebenso wie andere chemisch reine Metalle ziemlich leicht von kochender verdünnter Schwefelsäure wie auch von Salpetersäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelöst wird, scheint mit der genannten Hypothese in Widerspruch zu stehen. I. M. Weeren[2] hat daher, auf eigene Untersuchungen sich stützend, eine neue Hypothese zur Erklärung der Schwerlöslichkeit des reinen Zinks in Säuren aufgestellt. Weeren nimmt als Ursache für die Schwerlöslichkeit des Zinks wie anderer reiner Metalle in Säuren an, dafs sie in dem Augenblick, wo sie mit der Säure in Berührung kommen, von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre umgeben werden, die unter normalen Verhältnissen die Säure daran verhindert, weiter auf das Metall einzuwirken. Nach Weeren würde also das reine Zink von der verdünnten Schwefelsäure nur im Augenblick der ersten Berührung angegriffen, und der Wasserstoff, der sich im gleichen Augenblick entwickelt, infolge der starken Adhäsion zwischen Zink und Wasserstoff auf der Oberfläche des Zinks verdichtet und dort mit grofser Zähigkeit festgehalten. Auf diese Weise käme eine schützende Hülle zustande, die allerdings sehr dünn, aber doch zusammenhängend wäre und auf allen Seiten das Zink umgäbe. Würde diese Gashülle durch chemische oder mechanische Mittel entfernt, so zeige sich, dafs reines Zink ziemlich leicht von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure angegriffen wird. Bezüglich unreinen Zinks nimmt Weeren an, dafs der Wasserstoff in diesem Falle an den im Verhältnis zum Zink mehr elektronegativen Verunreinigungen ausgeschieden wird, und dafs infolgedessen das eigentliche Zink gasfrei bleibt, wodurch die weitere Einwirkung der Säure auf das Zink möglich gemacht wird.

Zahlreiche Untersuchungen sind von anderen Verfassern[3] betreffs der Geschwindigkeit ausgeführt worden, mit der Zinksorten von verschiedener chemischer Beschaffenheit von Säuren angegriffen werden, aber da keine von diesen Arbeiten von gröfserer Bedeutung ist, sehe ich hier von einer genaueren Berichterstattung über sie

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1887**, 465.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1891**, 1785.

[3] H. P. Muir und C. E. Robbs, *Chem. News* **45**, 69. — V. H. Veley, ebendas. **56**, 211. — Calvert u. Johnsson, *Chem. Soc.* [2] **4**, 435. — L. l'Hote, *Compt. rend.* **101**, 1153. — H. Pattison und R. H. Adie, *Chem. Soc.* **1888**, 77 u. a.

ab. Ich will hier nur an einen Punkt erinnern. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Zinksorte ist nicht nur durch ihre chemische, sondern auch durch ihre physikalische Beschaffenheit bedingt. Barbot[1] lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt, und seitdem ist er von Mahier,[2] Begeman,[3] Bolley und Ramelsberger[4] weiter untersucht worden. Es hat sich gezeigt, dafs die Art, wie das Zink, nachdem es geschmolzen, abgekühlt wird, und weiter auch sein Bruch und seine Härte in wesentlichem Grade auf die Geschwindigkeit einwirkt, mit der das Metall in Säuren gelöst wird. Dafs die Beschaffenheit der Oberfläche auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Einfluſs ist, haben d'Almeida[5] und F. Pullinger[6] nachgewiesen. Zink mit glatter Oberfläche löst sich nämlich bedeutend langsamer als Zink der gleichen Sorte mit rauher Oberfläche.

Schon Wenzel, der die chemische Verwandtschaft zwischen Metallen und Säuren zu messen suchte und zu diesem Zweck Säuren auf gleich grofse Metalloberflächen einwirken liefs, sprach den Satz aus, dafs die während einer gegebenen Zeit aufgelöste Metallmenge der Oberfläche proportional sein müsse. Betreffs des Einflusses der Konzentration gilt nach Wenzel folgendes: „Wenn ein Saueres in einer Stunde eine Drachma von Kupfer oder Zink auflöst, so braucht ein halb so starkes Saueres zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärmen in allen diesen Fällen einander gleich bleiben.“ In diesem Satze, der den Einfluſs der Masse auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklärt, ist einer der Hauptsätze der chemischen Mechanik ausgesprochen, und seine Giltigkeit ist durch mannigfache Untersuchungen bewiesen worden, nachdem durch die elektrolytische Dissoziationstheorie der Begriff Stärke einer Säure eine bessere Erklärung erhalten hat. Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf die Lösung fester Körper in Säuren an, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit in einem gegebenen Augenblick folgendermafsen ausgedrückt werden:

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, O \,.\, (a - x),$$

[1] *Journ. Chem. Méd.* **43**, 391.
[2] Berzelius, Årsb. **1844**, 97.
[3] Percy und Knapp, Metallurgie **1**, 486.
[4] Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie **13**, 463.
[5] *Jahresber.* **1861**, 274.
[6] *Chem. Soc.* **1890**, 815.

worin x die Anzahl äquivalenter Metalle bedeutet, die in Lösung gegangen sind, a die Säuretiter zu Beginn der Reaktion, k eine Konstante und O die Gröfse der Berührungsfläche zwischen dem festen Körper und der Säure. Die Berührungsfläche bleibt jedoch nicht von konstanter Gröfse, sondern kann während des Fortganges der Reaktion bedeutende Veränderungen erleiden, und hierin liegt die gröfste Schwierigkeit, wenn es gilt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktionen der genannten Art zu bestimmen.

In ihrer klassischen Arbeit „Études sur les affinités chimiques" veröffentlichen Guldberg und Waage[1] eine grofse Menge Untersuchungen betreffs der Einwirkung von Säuren auf verschiedene Metalle, besonders Zink. Bei diesen Untersuchungen sind fast ausschliefslich Säuren von höherer Konzentration verwendet worden. Die Versuche geben indessen, so interessant sie an sich sind, keine erschöpfende Behandlung des berührten Problems, und da dieses noch von späteren Forschern behandelt worden ist und ich diese noch genauer zu referieren haben werde, gehe ich auf die Resultate an dieser Stelle nicht weiter ein.

Das Problem der Auflösungsgeschwindigkeit von festen Körpern in Säuren ist später von Boguski, Kajander, Spring und Aubel behandelt worden. Boguski[2] hat hauptsächlich die Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors untersucht, womit auch Kajander[3] sich beschäftigt hat. Kajander, der neben Marmor auch Baryumkarbonat als Versuchsmaterial anwandte, hat aufserdem zahlreiche und umfassende Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums ausgeführt. Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Säuren auf Magnesium glaubte Kajander[4] gefunden zu haben, dafs dieselbe umgekehrt proportional ist der inneren Reibung, und dafs Temperaturerhöhung ebenso die Reaktion beschleunigt, wie die innere Reibung durch sie vermindert wird. Er untersuchte daneben die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Arten von Säuren auf Magnesium einwirken, und fand, dafs, wenn Lösungen von den Säuren HCl, HBr, HJ, HNO_3 und H_2SO_4, äquivalente Mengen enthaltend, angewandt wur-

[1] Christiania Universitetsprogram 1867.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1876**, 1442. 1599. 1646. 1809.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1880**, 2387.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1881**, 2053.

den, zur Bildung eines Moleküls Magnesiumsalz ungefähr die gleiche Zeit erforderlich war, und dafs ferner dasselbe auch bei den von ihm untersuchten organischen Säuren der Fall war, nur mit dem Unterschiede, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen letzteren ungefähr halb so grofs war. In weiteren Untersuchungen hat KAJANDER[1] nachzuweisen gesucht, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist dem elektrischen Leitungsvermögen der Säure und gleich diesem von der Konzentration der Säure abhängt. Er hat zu diesem Zweck die Einwirkung von Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Wein- und Zitronensäure auf Magnesium untersucht und gefunden, dafs mit zunehmender Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit wächst, bis bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum erreicht wird, von wo an sie abnimmt, um bei wasserfreier Säure auf ein Minimum herabzusinken. Die Arbeiten von BOGUSKI und KAJANDER betreffs der Reaktionsgeschwindigkeit des Marmors wurden durch eine ausführliche Untersuchung von W. SPRING[2] vervollständigt. Aus SPRING's Untersuchung geht hervor, dafs für alle untersuchten Mineralsäuren bei Anwendung äquivalenter Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit dieselbe ist bei gleicher Temperatur, und dafs die Reaktionsgeschwindigkeit nicht — was ja zu vermuten wäre — am gröfsten ist zu Beginn, wo die Konzentration der Säure am gröfsten ist, sondern dafs sie von Null bis zu einem Maximum steigt. Nach Überschreitung des Maximums sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Abnahme der Konzentration. Endlich hat SPRING auch gefunden, dafs bei einer Temperaturdifferenz von 20° die Geschwindigkeiten sich nahezu verhalten wie eins zu zwei, weshalb er folgende Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit aufstellt:

$$v = k \,.\, 2^{\frac{t}{20}},$$

wo k eine Konstante ist und t die Temperatur bedeutet.

In einer anderen Arbeit hat SPRING zusammen mit E. VON AUBEL[3] die Geschwindigkeit untersucht, mit der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure und weiter Schwefelsäure auf Zink einwirken. Was den Verlauf der Reaktion betrifft, so machen SPRING und AUBEL darauf aufmerksam, dafs auch hier die Reaktion nicht in

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1881**, 2677.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **1887**, 209.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **1887**, 465.

ihrem Beginn die gröfste Geschwindigkeit hat, sondern von Null zu einem Maximum aufsteigt, worauf sie langsam abnimmt. Infolgedessen unterscheiden sie in der Reaktion zwei Perioden. Von diesen soll die erste, die sogen. Induktionsperiode, die von dem Beginn der Reaktion bis zu dem erwähnten Maximum reicht, in Zusammenhang stehen mit dem Zustand des elektrischen Systems, das aus dem Zink und seinen Verunreinigungen durch andere Metalle gebildet wird. Die andere Periode, mit der der chemische Verlauf abschliefst, soll dagegen von dem erwähnten Zustande unabhängig sein und Ähnlichkeiten mit dem Reaktionsverlauf zwischen Marmor und Säuren zeigen. Um die Komplikationen zu vermeiden, die bei der Anwendung von Zink eintreten konnten, das nicht die gleiche Reinheit und die gleichen physikalischen Eigenschaften besafs, stellten Spring und Aubel ein Zinkmetall her, das ungefähr 0.6 % Blei enthielt, woraus dann die bei den Versuchen angewendeten Zinkcylinder und Kugeln angefertigt wurden. Um zu ermitteln, ob eine Änderung des elektrischen Leitungsvermögens während des Verlaufs der Reaktion irgendwie Einfluſs ausübte auf die Auflösungsgeschwindigkeit, untersuchten Spring und Aubel Lösungen, die Zinkchlorid und Salzsäure in verschiedener Zusammensetzung enthielten. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dafs, wenn diese Änderung auch möglicherweise einen Einfluſs während der Induktionsperiode ausübt, sie doch jedenfalls ohne merkbaren Einfluſs während der anderen Periode ist. Änderungen in der Temperatur üben nach Spring und Aubel einen gröfseren Einfluſs aus bei höherer Konzentration der Säure als bei niederer. Die bei einer Untersuchung von 15.35 und 55 %iger Salzsäure erhaltenen Temperaturkurven scheinen nach einem Punkte hin zu konvergieren, der bei 50—70° unter dem Nullpunkt belegen ist. Im Gegensatz zu dem, was bei der Reaktion zwischen Marmor und Säuren der Fall war, erweist sich die Reaktionsgeschwindigkeit für Zink verschiedenen Säuren gegenüber als sehr verschieden. Bromwasserstoffsäure reagiert viel leichter als Salzsäure, und Schwefelsäure zeigt nach diesen Untersuchungen eine vielmal geringere Reaktionsgeschwindigkeit als die andern untersuchten Säuren.

C. Montemartini,[1] der besonders das Verhältnis zwischen den verschiedenen Produkten, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zink erhalten werden, studiert hat, hat auch die Veränderlich-

[1] *Gazz. chim.* 22, 277.

keit der Auflösungsgeschwindigkeit bei verschiedener Konzentration der Säure beobachtet. Er fand, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit anfangs regelmäfsig mit der Konzentration bis zu ungefähr 25 % steigt, zwischen 32 und 42 % ein Maximum erreicht, dann bis zu 68 % sinkt, worauf wieder eine Steigerung eintritt, ohne dafs jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit ihren ersten Maximumwert erreicht.

J. Ball[1] hat die Auflösungsgeschwindigkeit von reinem Zink in 46.5 %iger Schwefelsäure und 10 %iger Salzsäure bei Gegenwart von Sulfaten und Chloriden von Metallen untersucht und gefunden, dafs mit Ausnahme der Magnesium- und Aluminiumsalze die Salze anderer Metalle die Auflösungsgeschwindigkeit steigern. Dieses Resultat kann jedoch kaum eine Stütze abgeben für eine theoretische Behandlung der Frage nach der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren. Aus den Metallsalzen, die von Ball angewandt wurden, werden nämlich im allgemeinen die Metalle durch Zink ausgefällt. Infolge hiervon und infolge der galvanischen Lokalströme, die bei der Berührung zwischen den ausgefällten Metallen und dem Zink auftreten, mufs das Zink natürlich bei Gegenwart von Metallsalzen sich viel schneller auflösen, als wenn nur Säure auf dasselbe einwirkt. Die Verhältnisse werden somit sehr komplizierte und die Berechnung der Einwirkung der einzelnen auf die Auflösungsgeschwindigkeit einwirkenden Faktoren ist kaum möglich.

Wie aus der oben gegebenen geschichtlichen Übersicht hervorgeht, sind bei den bisher ausgeführten Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks fast ausschliefslich Säuren von verhältnismäfsig hoher Konzentration angewandt worden. Da bei anderen chemischen Reaktionen die Verhältnisse im allgemeinen einfacher sind, wenn Säuren von schwacher Konzentration angewandt werden, so hätte man wohl allen Grund zu vermuten, dafs auch für den vorliegenden Fall dasselbe gelten wird. Auf den Vorschlag des Herrn Professor S. Arrhenius habe ich daher eine Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren von schwacher Konzentration ausgeführt.

In dem Plane dieser Arbeit lag es nicht, eine Lösung der schweren und sicher sehr verwickelten Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit, welche Zinksorten von verschiedener chemischer und physikalischer Beschaffenheit eigen ist, zu versuchen. Das Ziel der Arbeit war in der Haupt-

[1] *Journ. Chem. Soc.* **71** (1897), 642.

sache nur das, unter Anwendung genau derselben Zinksorte bei allen Versuchen und unter sonst gleichen oder vergleichbaren Versuchsbedingungen zu bestimmen:

1. das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zur Konzentration,
2. den Einfluſs der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit,
3. den Einfluſs von Salzen und organischen Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit und
4. das Verhältnis des elektrischen Leitungsvermögens zur Auflösungsgeschwindigkeit.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zuvor mitgeteilt worden teils im Anhang zu den Berichten der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften, Band 22, Abt. II, No. 4, und teils in der Zeitschrift für Anorgan. Chemie, Band XVIII (1898), S. 83.

I. Versuchsmethode.

Im Vorhergehenden ist darauf hingewiesen worden, daſs, wenn eine Metalloberfläche der Einwirkung einer Säure ausgesetzt wird, die Gröſse dieser Oberfläche während des Fortganges der Reaktion groſse Veränderungen erleidet. Die Metalloberfläche wird im allgemeinen nicht gleich leicht an allen Punkten angegriffen, eine Thatsache, die vielleicht in Zusammenhang mit der anderen steht, daſs Säuren auf die verschiedenen Flächen von Krystallen mit verschiedener Geschwindigkeit einwirken.[1] Wenn eine Metalloberfläche eine Zeitlang der Einwirkung einer Säure ausgesetzt war, zeigt sie sich meistens sehr rauh oder stark porös, infolgedessen die wirkliche Gröſse der Oberfläche kaum berechnet werden kann. Wenn für mehrere Versuchsreihen Metallstücke von gleicher Form und Gröſse und von gleicher chemischer und physikalischer Beschaffenheit angewandt werden, ist man aber wohl zu der Annahme berechtigt, daſs die Oberfläche bei den verschiedenen Versuchen in gleicher Weise verändert werden, so daſs bei diesen Versuchen die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte vollkommen vergleichbar sind, wofern gleich groſse Mengen des Metalles auf-

[1] Vergl. Hamberg, Etsförsök på kalkspat, Geologiska Föreningens förhandlingar 17, 53. 453.

gelöst sind. Der Methode, die ich beim Studium der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink anwandte, liegt diese Annahme zu Grunde.

Als Versuchsmaterial verwandte ich Zinkdraht von 0.55 mm Dicke, wie er im Handel vorkommt. Die Menge der Verunreinigungen in dieser Zinksorte bestimmte ich durch chemische Analyse. Dieselbe ergab folgendes Resultat: Blei 0.79 % und Eisen 0.13 %. Da es, wie frühere Untersuchungen ergeben haben, für die Gewinnung vergleichbarer Resultate von gröfster Wichtigkeit ist, dafs man bei den verschiedenen Versuchen Zink von genau derselben physikalischen und chemischen Beschaffenheit anwendet, so wurden die bei den Versuchen verwendeten Zinkstücke von demselben Draht abgeschnitten. Die Verwendung von Zinkdraht, der ja fabrikmäfsig aus grofsen Schmelzen hergestellt wird, gewährt gröfsere Sicherheit vor Abweichungen in der Beschaffenheit des Zinks, als es der Fall sein kann, wenn man, wie Spring und Aubel, eine kleinere Schmelze von bleihaltigem Zink herstellt, das dann als Ausgangsmaterial für die Untersuchung benutzt wird. Der Zinkdraht wurde sorgfältig mit feiner Schmirgelleinwand poliert und so genau wie möglich in Stücke von 5 cm Länge zerschnitten. Die Stücke wogen im Durchschnitt ungefähr 0.0876 g. Das obere Ende jedes Zinkstückes wurde zu einer kleinen runden Öse gebogen, um das Aufhängen des Drahtes zu ermöglichen. Bei der Anfertigung dieser Zinkstäbe, wie auch bei ihrer späteren Behandlung wurde darauf geachtet, dafs sie nicht mit den Fingern berührt wurden, um Spuren von Fett auf der Oberfläche des Zinks zu vermeiden.

Spring und Aubel haben schon darauf hingewiesen, dafs es notwendig ist, beim Studium der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks dieselbe zu verschiedenen Zeitpunkten zu beobachten, weil die Geschwindigkeit während des Fortganges der Reaktion für verschiedene Zeitpunkte recht verschiedene Werte annehmen kann. Wenn bei der Auflösung von Zink in Säuren die Menge des entwickelten Wasserstoffs zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt werden soll, mufs also das Volumen desselben zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen werden.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurde folgende Anordnung benutzt. In einem zylinderförmigen Kolben von ungefähr 15 cm Höhe, 3.5 cm Durchmesser und 100 ccm Inhalt wurde der beim Versuch angewandte Zinkstab mittels der Öse an einem dünnen Baumwollfaden so aufgehängt, dafs das untere Ende des Zinkstabs sich ungefähr einen halben Centimeter vom Boden des Kolbens ent-

fernt befand. Der Baumwollfaden war an dem Kautschukpfropfen befestigt, der den Kolben verschlofs. Der Pfropfen war mit einer Gasableitungsröhre versehen, bestehend aus einer gebogenen Glasröhre, die mittels eines kurzen Kautschukschlauchs in Verbindung gesetzt werden konnte mit einer andern Glasröhre, deren unteres umgebogenes Ende sich unter der Öffnung einer gradierten, mit Wasser gefüllten Mefsröhre befand. Mehrere, gewöhnlich acht, Versuche wurden gleichzeitig ausgeführt. Zur Erzielung einer konstanten Temperatur während der Versuche wurden die Kolben in ein gröfseres Gefäfs, das Wasser enthielt, gestellt. Durch Versuche habe ich mich davon überzeugt, dafs eine merkbare Temperaturerhöhung infolge der Auflösung des Zinks innerhalb der Kolben nicht stattfand. Es wurde daher die Temperatur innerhalb der Kolben als gleich mit der des Wasserbades angenommen.

Da durch das Aufsteigen der Wasserblasen in der Flüssigkeit Strömungen entstehen mufsten, hielt ich es für entbehrlich, eine besondere Umrührvorrichtung anzubringen, um so mehr, als ein gleichförmiges Umrühren während einer gröfseren Anzahl von Versuchen schwerlich zu erreichen sein dürfte. Die Kolben waren daher während der Versuche festgeschraubt. Sollten infolge mangelnder Umrührung Fehler entstanden sein, so müssen diese doch bei allen Versuchen so gut wie gleich grofs und daher von geringer Bedeutung sein, da die Absicht bei den Versuchen dahin ging, die relative und nicht die absolute Auflösungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs wurde an den Mefsröhren mit einer Genauigkeit von $^5/_{100}$ ccm abgelesen. Die Ablesungen wurden in bestimmten Zeitintervallen, die mit Hilfe eines Chronoskops gemessen wurden, angestellt. Wenn $^1/_{10}$ normale Salzsäure oder Schwefelsäure angewendet wurde, wurden die Beobachtungen in der Regel jede zehnte Minute angestellt. Bei stärkeren Konzentrationen und besonders bei höheren Temperaturen geschah das öfter, nämlich jede fünfte, jede zweite oder jede einzelne Minute, je nach der vorhandenen Auflösungsgeschwindigkeit. Aufserdem wurden Barometerdruck und Zimmertemperatur während jedes Versuches beobachtet. Mit einigen wenigen Ausnahmen wurden von jedem einzelnen Versuch zwei Versuchsreihen gleichzeitig ausgeführt, teils zur Kontrolle, teils um einen mit geringerem Fehler behafteten Mittelwert zu erhalten. Bei der von mir benutzten Anordnung war es möglich, ziemlich genau den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit nicht zu grofs war.

Je schwächer die Konzentration der angewandten Säure war, um so besser war die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen. Eine allzu schnelle Gasentwickelung macht ein genaues Ablesen der entwickelten Gasmengen unmöglich, und die Resultate zeigen sich daher auch unsicherer. Wenn die Temperatur des Wasserbades höher als 35—40° gehalten wurde, war gleichfalls die Übereinstimmung zwischen den Resultaten nicht so gut als bei niedrigerer Temperatur. Die Zeit, die die vollständige Auflösung der Zinkstäbe in Anspruch nahm, war sehr ungleich, was teils auf den grofsen Ungleichheiten in der Induktionszeit, hauptsächlich aber auf der Ungleichheit der Auflösungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen beruhte. Wenn $^1/_{10}$ normale Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur angewandt wurde, nahm die Reaktion im Durchschnitt eine Zeit von 5—6 Stunden in Anspruch. Bei Gegenwart von Salzen oder organischen Substanzen war jedoch gewöhnlich die Zeit für die Reaktion sehr verschieden, und noch gröfsere Abweichungen trafen ein, wenn Säuren von stärkerer oder schwächerer Konzentration verwendet wurden.

II. Der allgemeine Verlauf der Reaktion.

Wenn eine blanke, polierte Zinkfläche mit stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in Berührung gebracht wird, so sieht man, wie auf dem Zink Blasen von Wasserstoff sich sammeln und nach einer Weile die ganze Fläche bedecken. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Wasserstoffblasen auf der Oberfläche des Zinks sammeln, hängt teils ab von der Konzentration der Säure, teils von der Menge und der Beschaffenheit der Substanzen, die neben der Säure sich in der Lösung finden. Die Wasserstoffblasen, die zuerst auf dem Zink sich ansetzen, gehen gewöhnlich sehr langsam fort. Ein eigentlicher Wasserstoffstrom entsteht erst nach Verlauf einer längeren oder kürzeren Zeit. Dadurch, dafs ich in der Mefsröhre den Augenblick beobachtete, wo die erste Wasserstoffblase in ihr aufsteigt, habe ich ungefähr die Zeit bestimmen können, die von Beginn der Reaktion an verstreicht, bis diese sozusagen in Gang kommt. Diese Zeit wird im Folgenden als Induktionszeit bezeichnet. In Kapitel III findet sich eine Übersicht über die von mir gemachten Beobachtungen betreffs der Induktionszeit. Nach Verlauf der Induktionszeit ändert sich die Geschwindigkeit der Reaktion in der Weise, dafs sie verhältnismäfsig schnell bis zu einem

Maximum steigt, worauf sie sich ziemlich lange ungefähr konstant hält und dann langsam abnimmt, um schliefslich Null zu werden. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird im Folgenden durch die Menge Wasserstoff angegeben, die per Minute entwickelt worden ist. Die abgelesenen Gasmengen sind bei allen Versuchen, die im Folgenden angeführt werden, auf 750 mm Druck und 18° Temperatur reduziert worden. Die Temperatur des Wasserbades hat während der Versuche im allgemeinen höchstens um 0.5° geschwankt. Im Folgenden wird die mittlere Temperatur des Wasserbades angegeben, die also als die Temperatur angenommen wird, bei der die Reaktion vor sich ging. Die folgende Tabelle giebt eine Beobachtungsreihe, bei der 5 cm Zinkdraht von 0.0865 g Gewicht in 0.1-normaler Salzsäure gelöst waren. Die Temperatur des Wasserbades war im Durchschnitt 18° während des Versuches.

Tabelle 1.

Beobachtungsreihe.

Beobachtungszeit	Abgelesene Anzahl ccm Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit	Beobachtungszeit	Abgelesene Anzahl ccm Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit	Beobachtungszeit	Abgelesene Anzahl ccm Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit
1h 11′	0.82	—	2h 46′	11.00	0.130	4h 26′	23.20	0.115
1h 21′	1.52	0.070	2h 56′	12.30	0.130	4h 36′	24.30	0.110
1h 26′	1.90	0.076	3h 6′	13.60	0.130	4h 46′	25.40	0.110
1h 36′	2.80	0.090	3h 16′	14.85	0.125	4h 56′	26.40	0.100
1h 46′	3.75	0.095	3h 26′	16 10	0.125	5h 6′	27.40	0.100
1h 56′	4.82	0.110	3h 36′	17.25	0.115	5h 16′	28.40	0.100
2h 6′	6.00	0.118	3h 46′	18.50	0.125	5h 26′	29.50	0.110
2h 16′	7.30	0.130	3h 56′	19.70	0.120	5h 36′	30.25	0.075
2h 25′	8.35	0.117	4h 6′	20.90	0.120	5h 46′	30.80	0.055
2h 36′	9.70	0.123	4h 16′	22.05	0.115			

Wenn die Anzahl Kubikmeter entwickelter Wasserstoff als Abscissen und die bei jedem einzelnen Zeitpunkt beobachteten Auflösungsgeschwindigkeiten als Ordinaten abgetragen werden, so erhält man eine Kurve wie die folgende.

Wie aus der Kurve hervorgeht, ist das Maximum der Kurve langgestreckt, die Auflösungsgeschwindigkeit also zwischen 9 und 18 ccm nahezu konstant. In gewissen Fällen, wenn neben der Säure in der Auflösungsflüssigkeit sich Salze in gröfseren Mengen gelöst fanden oder wenn die Versuche bei anderer als Zimmertemperatur angestellt wurden, wurde eine Verschiebung des Maximums der Kurve beobachtet. In ersterem Falle trifft das Maximum

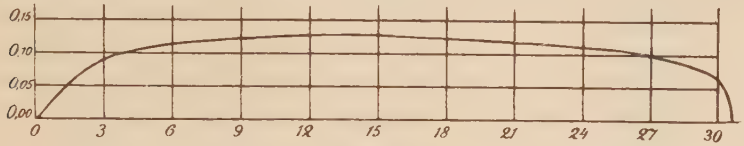

Fig. 1.

früher ein, wofür die in den Tabellen 22 und 23 gegebenen Versuche bei stärkerer Konzentration von Salzlösungen als Beispiele dienen können. Bei niedrigeren Temperaturen als Zimmertemperatur trifft bisweilen auch das Maximum früher ein, bei höheren dagegen später als unter gewöhnlichen Verhältnissen. In den folgenden Tabellen werden unter 30—40 %, 40—50 % und 50—60 % die Mittelwerte für die beobachteten Auflösungsgeschwindigkeiten angegeben, wenn 30—40 %, bezw. 40—50 % oder 50—60 % der verwendeten Zinkstäbe gelöst waren.

III. Die Induktionszeit.

Da die Induktionszeit bei Anwendung starker Säuren sehr kurz ist, sind keine Beobachtungen bezüglich derselben bisher gemacht worden. Die Versuchsanordnung, deren ich mich bediente, war allerdings nicht eigens zum Studium der Induktionszeit getroffen worden, trotzdem aber dürften meine Beobachtungen darüber einer kurzen Erwähnung wert sein. Die Länge der Induktionszeit, die auf die im vorigen Kapitel erwähnte Weise bestimmt wurde, weist unter verschiedenen Versuchsbedingungen bedeutende Veränderungen auf. In nachfolgender Tabelle finden sich Beispiele für die bei verschiedenen Versuchen gemachten Beobachtungen bezüglich der Induktionszeit. Genaue Übereinstimmung zwischen den bei verschiedenen Versuchen gefundenen Werten wurde nicht erhalten, weshalb die folgenden Zahlen nur dazu dienen dürften, eine ungefähre Vorstellung von dem Verhalten der Induktionszeit im allgemeinen zu geben.

Tabelle 2.

Induktionszeit.

Nr.	Konzentration der Auflösungsflüssigkeit hinsichtlich der		Induktionszeit	Mittelwert für das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit
	Säure	gelöst. Substanz		
1	0.05 n. HCl	—	^{h} 40′	0.050
2	0.1 n. HCl	—	51½′	0.130
3	0.2 n. HCl	—	34½′	0.288
4	0.2 n. HCl	—	30′	0.288
5	0.2 n. HCl	—	33′	0.288
6	0.3 n. HCl	—	22½′	0.480
7	0.2 n. HCl	1.0 n. NaCl	20′	0.257
8	0.1 n. HCl	2.0 n. NaCl	28′	0.153
9	0.1 n. HCl	2.5 n. NaCl	22′	0.171
10	0.1 n. HCl	4.0 n. ½ $CaCl_2$	5′	0.190
11	0.1 n. HCl	6.0 n. ½ $CaCl_2$	3′	0.175
12	0.1 n. HCl	6.0 n. ½ $MgCl_2$	7′	0.117
13	0.1 n. HCl	1.0 n. H_4NCl	34½′	0.140
14	0.1 n. HCl	2.0 n. H_4NCl	22½′	0.200
15	0.1 n. HCl	3.0 n. H_4NCl	11½′	0.320
16	0.1 n. HCl	4.0 n. H_4NCl	7′	0.380
17	0.1 n. H_2SO_4	—	52½′	0.131
18	0.2 n. H_2SO_4	—	37′	0.263
19	0.3 n. H_2SO_4	—	20′	0.392
20	0.1 n. H_2SO_4	2.0 n. Methylalkoh.	2^h 20′	0.078
21	0.1 n. H_2SO_4	3.0 n. Äthylalkohol	4^h 6′	0.057

Aus dieser Tabelle geht also hervor, dafs bei steigender Konzentration der Säure die Induktionszeit abnimmt, und dafs sie bei Gegenwart von organischen Substanzen in hohem Grade zunimmt. Besonders beachtenswert ist das Verhalten der Chloride, denn die Gegenwart solcher in der Auflösungsflüssigkeit vermindert stets die Induktionszeit, und das gilt auch für die Fälle, wo die Auflösungsgeschwindigkeit geringer ist, als wenn Säure von derselben Konzentration ohne Zusatz von Salzen verwendet wird. Die Einwirkung der Chloride auf die Induktionszeit ist also immer dieselbe und unabhängig von der Auflösungsgeschwindigkeit.

Von galvanischen Elementen her ist es eine wohlbekannte Thatsache, dafs, wenn die Oberfläche der Kathode blank ist, es für die Wasserstoffblasen bedeutend schwieriger ist sich abzulösen, als wenn dieselbe rauh ist, weshalb auch die Polarisation in ersterem Falle

stärker wird. Es liegt nun nahe anzunehmen, dafs dasselbe Verhältnis auch für das Ablösen des Wasserstoffs von einer Zinkfläche gilt. Die Hülle von Wasserstoffblasen, die während der Induktionszeit das Zink umgiebt, verhindert den freien Zutritt der Säure und verzögert so die Auflösung des Zinks. Ist durch die Einwirkung der Säure die Oberfläche allmählich aufgelockert worden, so bildet die Wasserstoffhülle nicht mehr länger ein solches Hindernis, da sich dann die Wasserstoffblasen mit Leichtigkeit von der Zinkoberfläche ablösen können, und die Induktionszeit ist auf diese Weise zu Ende. Wenn diese Annahme richtig ist, mufs auch während der Induktionszeit das elektrische Leitungsvermögen, wenn ein Strom durch den Zinkdraht geht, bedeutend geringer sein als nach Schlufs derselben. Um das zu untersuchen, benutzte ich folgende Anordnung.

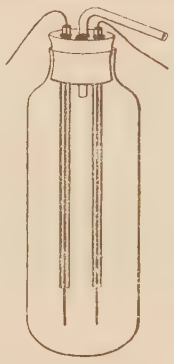

Fig. 2.

In einen Glaskolben von derselben Art, wie bei meinen übrigen Versuchen (Fig. 2), 100 ccm fassend und gefüllt mit 0.1-normaler Säure, sind durch den dicht schliefsenden Kautschukpfropfen zwei Glasröhren geführt. Durch diese Röhren sind zwei Stücke Zinkdraht von der bei den übrigen Versuchen verwendeten Art gezogen. Die Röhren sind mit Paraffin ausgegossen, wodurch der innerhalb der Röhre befindliche Teil der Drähte vor dem Angriff der Säure geschützt ist und bewirkt wird, dafs Gasblasen nicht in der Röhre aufsteigen können. Die beiden unteren Enden der Zinkdrähte, deren Länge 2.5 cm beträgt, sind poliert und sorgfältig von Fett befreit. Der Abstand zwischen den beiden Drähten beträgt ungefähr 1 cm. Der Propfen ist aufserdem mit einer Gasableitungsröhre versehen, die mit einer mit Wasser gefüllten Mefsröhre in Verbindung steht. Vermittelst der gewöhnlichen Anordnung, Wheatstone'scher Brücke mit Telephon und Induktionsrolle, kann man nun den Widerstand zwischen den beiden Zinkdrähten während des Fortgangs der Reaktion messen. Infolge der hohen Polarisationskapazität ist es jedoch unmöglich, gute Tonminima zu erhalten, sofern nicht eine Kompensation angebracht wird. Ich habe zu diesem Zweck einen veränderlichen Kondensator von 5 Mikrofarad verwendet. Die Polarisationskapazität ist während des Versuches nicht konstant, und man mufs daher von Zeit zu Zeit die Kompensation

ändern. Bei diesem Verfahren gelingt es im allgemeinen, verhältnismäfsig gute Minima zu erhalten. Das Mafs des Widerstandes wurde jede 5. oder 10. Minute beobachtet, und unmittelbar danach das in der Mefsröhre angesammelte Volumen Wasserstoff abgelesen. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einer solchen Versuchsreihe.

Tabelle 3.

Die Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens während der Auflösung von Zink in 0.1-normaler Salzsäure.

Zeit der Ablesung	Anzahl ccm entwickelter Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit	Leitungsvermögen	Zeit der Ablesung	Anzahl ccm entwickelter Wasserstoff	Auflösungsgeschwindigkeit	Leitungsvermögen
5′	—	—	0.0083	2h 5′	5.25	0.110	0.0597
10′	—	—	0.0092	2h 15′	6.50	0.125	0.0617
15′	—	—	0.0099	2h 25′	7.75	0.125	0.0635
20′	—	—	0.0117	2h 35′	9.20	0.145	0.0635
30′	—	—	0.0155	2h 45′	10.70	0.150	0.0635
35′	erste Wasserstoffblase		0.0184	2h 55′	12.20	0.150	0.0616
				3h 5′	13.70	0.150	0.0609
40′	—	—	0.0223	3h 15′	15.25	0.155	0.0601
45′	—	—	0.0241	3h 25′	16.75	0.150	0.0591
50′	—	—	0.0266	3h 35′	18.30	0.155	0.0578
55′	—	—	0.0311	3h 45′	19.80	0.150	0.0574
1h	—	—	0.0342	3h 55′	21.30	0.150	0.0571
1h 5′	—	—	0.0373	4h 5′	22.80	0.150	0.0564
1h 10′	—	—	0.0400	4h 15′	24.30	0.150	0.0552
1h 15′	1.20	—	0.0431				
1h 20′	—	—	0.0455	4h 25′	25.80	0.150	Das Leitungsvermögen nimmt so schnell ab, dafs dessen Messung unmöglich ist.
1h 25′	1.75	0.055	0.0467	4h 35′	27.25	0.145	
1h 30′	—	—	0.0482	4h 45′	28.55	0.130	
1h 35′	2.40	0.065	0.0519	4h 55′	29.45	0.090	
1h 40′	—	—	0.0524	5h 5′	29.85	0.040	
1h 45′	3.20	0.080	0.0549	5h 15′	30.05	0.020	
1h 55′	4.15	0.095	0.0575				

Durch wiederholte Versuche habe ich mich davon überzeugt, dafs das Leitungsvermögen sich immer auf dieselbe Weise verändert, obwohl bei dieser Versuchsanordnung dieselben Werte für den Widerstand bei verschiedenen Versuchen nicht erhalten werden können. Aus dem in obiger Tabelle angeführten Beispiel geht her-

vor, dafs das Leitungsvermögen zu Ende der Induktionszeit ungefähr doppelt so grofs ist als zu Beginn derselben und beim Maximum der Auflösungskurve ungefähr siebenmal so grofs. Es scheint wenig wahrscheinlich, dafs diese grofse Veränderung des Leitungsvermögens allein aus der Thatsache erklärt werden kann, dafs die Gröfse der Berührungsfläche zwischen dem Zink und der Säure im Verlaufe der Reaktion zunimmt. Während der Induktionszeit, wo ja nur ein sehr unbedeutender Teil von dem Zink gelöst wird, mufs die Ursache hauptsächlich die sein, dafs die das Zink umgebende Wasserstoffhülle zum Teil eine direkte Berührung zwische dem Metall und der Säure verhindert. Das Leitungsvermögen ist also in demselben Mafse geringer, als die das Zink umgebende Wasserstoffhülle ausgebreitet ist. Man kann an Zink, das der Einwirkung stark verdünnter Säure ausgesetzt ist, direkt beobachten, dafs die Wasserstoffhülle wirklich am dichtesten ist während der Induktionszeit, dafs die Menge der anhaftenden Blasen nach Schlufs der Induktionszeit allmählich sich vermindert, und dafs, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit ihrem Maximum nahe gekommen ist, anhaftende Wasserstoffblasen überhaupt nicht mehr vorzukommen scheinen.

Bie Bildung von Zinksalz, durch die das Leitungsvermögen in der dem Zink zunächst liegenden Flüssigkeitsschicht vermindert wird (vergl. Kap. VIII), mufs natürlich auf die Auflösungsgeschwindigkeit während der Induktionszeit einen Einfluſs ausüben. Während der Induktionszeit mufs das Vorhandensein einer Wasserstoffhülle um das Zink zur Folge haben, dafs dieser Einfluſs gröfser ist als während der eigentlichen Auflösungsperiode, denn die Wasserstoffhülle bildet nicht nur ein Hindernis für die Diffusion der Säure zur Zinkoberfläche, sondern auch für die Diffusion des an der Zinkoberfläche gebildeten Salzes zur Lösung.

IV. Einfluſs der Konzentration.

Die vier nachfolgenden Tabellen geben die bei Anwendung von Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration für die Auflösungsgeschwindigkeit erhaltenen Mittelwerte. Kolumne 1 giebt die Nummer des Versuchs an, Kolumne 2 die Konzentration der Säure, Kolumne 3 die Durchschnittszahl der beobachteten Auflösungsgeschwindigkeiten, Kolumne 4 die Temperatur des Wasserbades, Kolumne 5 die aus Kolumne 3 für die Auflösungsgeschwin-

digkeiten berechneten Durchschnittszahlen und Kolumne 6 das Gewicht des beim Versuch verwendeten Zinks. Abgesehen von der erwähnten Korrektion der abgelesenen Wasserstoffvolumina bezüglich Druck und Temperatur, sind die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte auch bezüglich der Differenzen im Gewicht der Zinkstäbe korrigiert worden. Diese Korrektion ist mit 0.0876 g als Durchschnittsgewicht berechnet worden, wobei angenommen wurde, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit proportional zu der Differenz zu- oder abnahm. Die Konzentration der Säure wird in allen Tabellen im Verhältnis zu 1-normaler Säure als Einheit angegeben.

Tabelle 4.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Salzsäure.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.1	0.133	0.131	18.0°			0.0880
2	0.1	0.126	0.134	18.0	0.129	0.131	0.0867
3	0.1	0.129	0.128	18.0			0.0865
4	0.1	0.124	0.131	15.5			0.0870
5	0.1	0.124	0.129	15.5	0.124	0.130	0.0870
6	0.1	0.124	0.131	15.5			0.0870
7	0.1	0.118	0.127	16.5	0.123	0.129	0.0880
8	0.1	0.127	0.130	16.5			0.0894

Tabelle 5.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Salzsäure verschiedener Konzentration.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.05	0.05	0.05	15.3°			0.0882
2	0.05	0.05	0.05	15.3	0.050	0.050	0.0874
3	0.1	—	—	—	0.125[1]	0.130[1]	—
4	0.2	0.263	0.286	14.5	0.263	0.288	0.0876
5	0.2	0.263	0.289	14.5			0.0876
6	0.3	0.459	0.480	14.5	0.459	0.480	0.0876

[1] Durchschnittszahl aus Tabelle 4.

Tabelle 6.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.1	0.130	0.133	16.5°	0.128	0.131	0.0856
2	0.1	0.133	0.136	16.5			0.0856
3	0.1	0.126	0.130	16.5			0.0856
4	0.1	0.125	0.130	16.5			0.0856
5	0.1	0.126	0.126	16.5			0.0842
6	0.1	0.126	0.126	16.5			0.0842
7	0.1	0.127	0.131	16.5			0.0842
8	0.1	0.131	0.138	16.5			0.0852

Tabelle 7.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.1	—	—	16.5°	0.128[1]	0.131[1]	—
2	0.15	0.194	0.191	15.2	0.198	0.196	0.0876
3	0.15	0.202	0.200	15.2			0.0872
4	0.2	0.262	0.262	15.2	0.264	0.264	0.0876
5	0.2	0.265	0.265	15.2			0.0874
6	0.25	0.329	0.321	15.2	0.329	0.321	0.0872
7	0.3	0.390	0.385	15.2	0.393	0.390	0.0872
8	0.3	0.395	0.395	15.2			0.0872
9	0.4	0.517	0.517	12.8	0.528	0.528	0.0876
10	0.4	0.538	0.538	12.8			0.0878
11	0.5	0.667	0.657	12.8	0.667	0.677	0.0882
12	0.5	0.667	0.697	12.8			0.0882

Aus den gegebenen Tabellen geht hervor, dafs bei gewöhnlicher Zimmertemperatur die Auflösungsgeschwindigkeit für 0.1-normale Salzsäure und Schwefelsäure ungefähr gleich grofs ist. Bei Änderung der Konzentration zeigen sich jedoch bedeutende Abweichungen.

[1] Durchschnittszahl aus Tabelle 6.

Während bei Schwefelsäure die Auflösungsgeschwindigkeit nahezu proportional der Konzentration zu sein scheint, steigt sie dagegen für Salzsäure bei zunehmender Konzentration viel schneller, als die erwähnte Proportionalität verlangt. Im Anschluſs hieran dürfte darauf hinzuweisen sein, daſs Spring und Aubel[1] bei einer Konzentration von ungefähr 4norm. groſse Verschiedenheit zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Salzsäure und in Schwefelsäure gefunden haben, welche Verschiedenheit in derselben Richtung sich bewegt, wie meine eben erwähnten Versuche sie zeigen.

V. Einfluſs der Temperatur.

Um die Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit zu untersuchen, wenn die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen vor sich geht, wurde das Wasserbad bis zu der gewünschten Temperatur erwärmt oder abgekühlt und auf dieser dann möglichst konstant während des Verlaufes der Reaktion erhalten. Die Abweichungen von den in den Tabellen für die Temperatur des Wasserbades angegebenen Werten haben während der Dauer der Versuche selten einen halben Grad überstiegen. Die Tabellen geben in den verschiedenen Kolumnen dieselben Werte wie im vorigen Kapitel.

Tabelle 8.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30 bis 40 %	40 bis 50 %	50 bis 60 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30 bis 40 %	40 bis 50 %	50 bis 60 %	Gewicht des Zinks
1	0.1	0.107	0.111	—	9.0°	0.107	0.110	—	0.0890
2	0.1	0.107	0.109	—	9.0				0.0880
3	0.1	—	—	—	15.5	0.124	0.130	—	—[2]
4	0.1	—	—	—	16.5	0.123	0.128	—	—[2]
5	0.1	—	—	—	18.0	0.129	0.131	—	—[2]
6	0.1	0.118	0.129	—	23.0	0.117	0.129	—	0.0890
7	0.1	0.116	0.128	—	23.0				0.0894
8	0.1	0.112	0.119	—	28.0	0.116	0.123		0.0882
9	0.1	0.119	0.126	—	28.0				0.0880
10	0.1	0.104	0.122	—	32.0	0.105	0.122	—	0.0882
11	0.1	0.106	0.122	—	32.0				0.0880
12	0.1	0.111	0.128	—	40.0	0.109	0.127		0.0888
13	0.1	0.106	0.125	—	40.0				0.0890
14	0.1	0.110	0.124	0.136	50.0	0.110	0.128	0.136	0.0882
15	0.1	0.109	0.131	0.136	50.0				0.0880

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1887**, 479.

[2] Durchschnittszahl aus Tabelle 4.

Tabelle 9.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30 bis 40 %	40 bis 50 %	50 bis 60 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30 bis 40 %	40 bis 50 %	50 bis 60 %	Gewicht des Zinks
1	0.1	0.102	0.102	—	9.0°	0.102	0.101	—	0.0888
2	0.1	0.101	0.099	—	9 0				0.0880
3	0.1	—	—	—	16.5	0.128	0.131	—	— [1]
4	0.1	0.136	0.145	—	25.0	0.136	0.144	—	0.0890
5	0.1	0.136	0.142	—	25.0				0.0890
6	0.1	—	0.150	—	28.0	—	0.149	—	0.0880
7	0.1	—	0.147	—	28.0				0.0880
8	0.1	—	0.154	—	32.0	—	0.157	—	0.0880
9	0.1	—	0.159	—	32.0				0.0880
10	0.1	—	0.138	—	40.0	—	0.142	—	0.0886
11	0.1	—	0.145	—	40.0				0.0886
12	0.1	0.120	0.143	0.150	50.0	0.123	0.142	0.153	0.0884
13	0 1	0.125	0.140	0.155	50.0				0.0884
14	0.15	0.153	0.151	—	3.0°	0.151	0.146	—	0.0876
15	0.15	0.148	0.141	—	3.0				0.0880
16	0.15	0.182	0.177	—	10.0	0.183	0.175	—	0.0886
17	0.15	0.184	0.172	—	10.0				0.0886
18	0.15	0.194	0.191	—	15.2	0.198	0.196	—	0.0876
19	0.15	0.202	0.200	—	15.2				0.0872
20	0.15	0 244	0.247	—	25.0	0.239	0.247	—	0.0872
21	0.15	0.234	0.246	—	25.0				0.0872
22	0.15	0.249	0.242	—	35.0	0.266	0.257	—	0.0882
23	0.15	0.283	0.273	—	35.0				0.0882
24	0.15	0.230	0.270	—	45.0	0.240	0.280	—	0.0878
25	0.15	0.250	0.290	—	45.0				0.0876
26	0.15	0.211	0.274	0.291	55.0	0.221	0.260	0.286	0.0876
27	0.15	0.231	0.246	0.281	55.0				0.0876
28	0.15	0.185	0.206	0.230	65.0	0.184	0.218	0.241	0.0874
29	0.15	0.183	0.231	0.251	65.0				0.0870
30	0.2	0.190	0.198	—	3.0°	0.196	0.200	—	0.0878
31	0.2	0.202	0 202	—	3.0				0.0880
32	0.2	0.242	0.232	—	10.0	0.247	0.237	—	0.0886
33	0.2	0.252	0.242	—	10.0				0.0882
34	0.2	0.262	0.262	—	15.2	0.264	0.264	—	0.0876
35	0.2	0.265	0.265	—	15.2				0.0874
36	0.2	0.333	0.329	—	25.0	0.343	0.346	—	0.0876
37	0.2	0.353	0.363	—	25.0				0.0876
38	0.2	0.365	0.415	—	35.0	0.366	0.396	—	0.0880
39	0.2	0.367	0.377	—	35.0				0.0876
40	0.2	0.320	0.335	0.380	45.0	0.331	0.363	0.390	0.0876
41	0.2	0.341	0.391	0.400	45.0				0.0874

[1] Durchschnittszahl aus Tabelle 6.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30 bis 40 %	40 bis 50 %	50 bis 60 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30 bis 40 %	40 bis 50 %	50 bis 60 %	Gewicht des Zinks
42	0.2	0.277	0.321	0.362	55.0°	0.294	0.346	0.392	0.0874
43	0.2	0.311	0.371	0.421	55.0				0.0876
44	0.2	0.261	0.311	0.351	65.0	0.291	0.327	0.376	0.0870
45	0.2	0.321	0.343	0.401	65.0				0.0874
46	0.25	0.246	0.234	—	3.0°	0.244	0.241	—	0.0880
47	0.25	0.242	0.247	—	3.0				0.0874
48	0.25	—	0.330	—	10.0	—	0.324	—	0.0882
49	0.25	—	0.317	—	10.0				0.0880
50	0.25	0.329	0.321	—	15.2	0.344	0.340	—	0.0872
51	0.25	0.358	0.358	—	15.2				0.0876
52	0.25	0.392	0.432	—	25.0	0.407	0.437	—	0.0880
53	0.25	0.422	0.442	—	25.0				0.0880
54	0.25	0.511	0.511	—	35.0	0.486	0.496	—	0.0878
55	0.25	0.461	0.481	—	35.0				0.0878
56	0.25	0.432	0.522	0.602	45.0	0.438	0.523	0.601	0.0874
57	0.25	0.443	0.523	0.600	45.0				0.0872
58	0.25	0.401	0.452	0.520	55.0	0.407	0.464	0.530	0.0876
59	0.25	0.412	0.477	0.540	55.0				0.0874
60	0.25	0.430	0.508	0.520	65.0	0.422	0.519	0.535	0.0874
61	0.25	0.414	0.530	0.550	65.0				0.0880
62	0.3	0.292	0.292	—	3.0°	0.286	0.285	—	0.0874
63	0.3	0.280	0.278	—	3.0				0.0876
64	0.3	—	0.363	—	10.0	—	0.369	—	0.0878
65	0.3	—	0.375	—	10.0				0.0880
66	0.3	0.390	0.385	—	15.2	0.393	0.390	—	0.0872
67	0.3	0.395	0.395	—	15.2				0.8872
68	0.3	0.497	0.528	—	25.0	0.497	0.536	—	0.0880
69	0.3	0.494	0.544	—	25.0				0.0878
70	0.3	0.647	0.708	—	35.0	0.627	0.678	—	0.0882
71	0.3	0.607	0.647	—	35.0				0.0882
72	0.3	0.601	0.651	0.701	45.0	0.652	0.688	0.727	0.0876
73	0.3	0.702	0.723	0.753	45.0				0.0874
74	0.3	0.553	0.573	0.680	55.0	0.502	0.542	0.666	0.0874
75	0.3	0.450	0.511	0.651	55.0				0.0878
76	0.3	0.533	0.663	0.693	65.0	0.553	0.673	0.724	0.0878
77	0.3	0.573	0.683	0.754	65.0				0.0878
78	0.4	0.517	0.517	—	12.8°	0.528	0.528	—	0.0876
79	0.4	0.538	0.538	—	12.8				0.0878
80	0.4	0.912	0.952	—	35.0	0.887	0.927	—	0.0876
81	0.4	0.862	0.902	—	35.0				0.0876
82	0.4	0.701	0.842	1.019	55.0	0.792	0.936	1.134	0.0876
83	0.4	0.882	1.029	1.248	55.0				0.0876
84	0.5	0.667	0.657	—	12.8°	0.667	0.677	—	0.0882
85	0.5	0.667	0.697	—	12.8				0.0882
86	0.5	1.130	1.220	—	35.0	1.135	1.185	—	0.0876
87	0.5	1.140	1.150	—	35.0				0.0876
88	0.5	0.958	1.255	1.580	55.0	0.928	1.230	1.540	0.0876
89	0.5	0.898	1.204	1.499	55.0				0.0880

Zu besserer Übersichtlichkeit mögen die Resultate der vorhergehenden Versuche (Tab. 9) graphisch in folgender Figur (Fig. 3) dargestellt werden. Als Abscissen wurden die Temperaturen und als Ordinaten die bei den verschiedenen Temperaturen beobachteten Mittelwerte der Maximalgeschwindigkeiten abgetragen. In den obigen

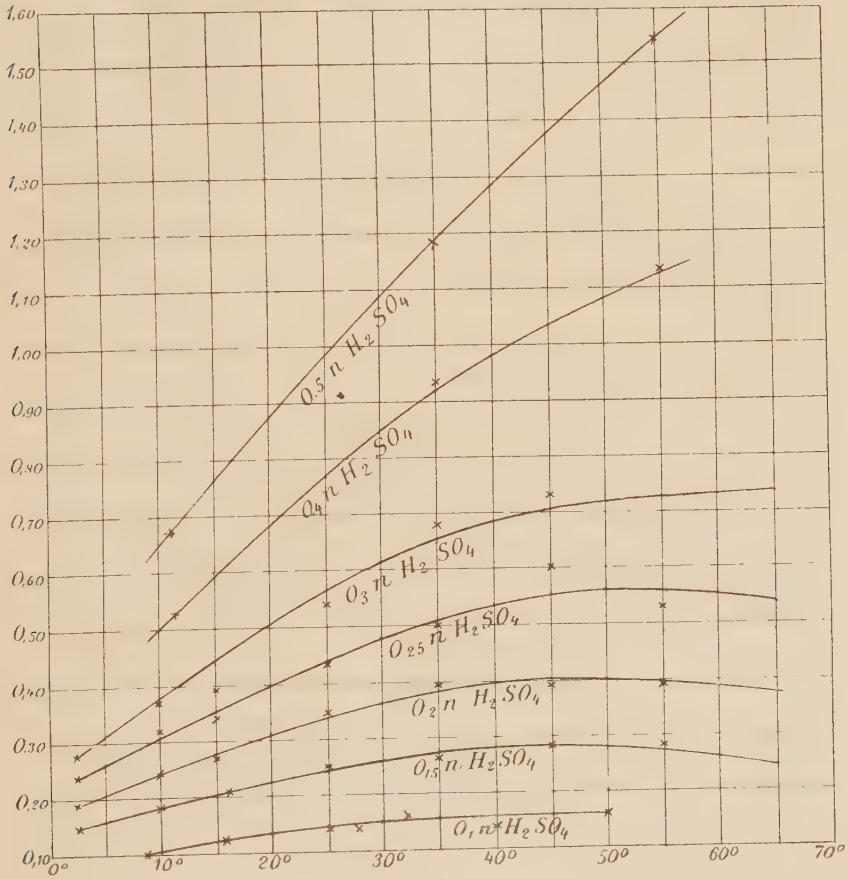

Fig. 3.

Tabellen giebt die höchste der bei jedem Versuch berechneten Durchschnittszahl die mittlere Geschwindigkeit beim Maximum der Kurve an. Wie man aus diesen Kurven ersieht, konvergieren sie auf der einen Seite nach einem Punkte hin, der unter 0° belegen ist, dessen Lage jedoch schwerlich sich näher bestimmen lassen dürfte. Auf der anderen Seite steigen die Kurven zu einem Maximum an, und der Anstieg ist um so steiler, je höher die Kon-

zentration der angewandten Säure ist. Mit steigender Konzentration verschiebt sich aufserdem das Maximum der Kurven nach rechts. Weeren,[1] der auch Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt hat, hat bei Anwendung von ungefähr 1-norm. Schwefelsäure eine Temperaturkurve gefunden, die in ihrem Verlauf den von mir gefundenen Kurven ähnlich ist. Weeren's Untersuchungsmethode weicht jedoch von der meinen etwas ab, so dafs die gefundenen Kurven nicht streng vergleichbar sein dürften. Was das Sinken unter das Maximum bei 50—60° betrifft, das ich bei einigen Konzentrationen gefunden habe, so darf dasselbe nicht als völlig sicher betrachtet werden, da — wie schon erwähnt — teils das Maximum der Auflösungskurve hier eine bedeutende Verschiebung erfährt, teils die Fehler sich hier gröfser zeigen als bei niedrigeren Temperaturen.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dafs der Einfluſs der Temperatur wächst mit steigender Konzentration der Säure, und dafs bei schwacher Konzentration, ungefähr 0.1-norm., die Temperatur innerhalb des von mir untersuchten Gebietes keinen nennenswerten Einfluſs auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausübt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, haben Spring und Aubel gefunden, dafs bei höheren Konzentrationen die Temperaturen einen um so gröfseren Einfluſs auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausüben, je stärker die Konzentration der Säure ist, was also mit den von mir gefundenen Resultaten übereinstimmt.

Das erwähnte Verhältnis bezüglich des Einflusses der Temperatur bei schwacher Konzentration scheint eine Ausnahme von der Regel zu bilden, die sonst für chemische Reaktionen bezüglich des Einflusses der Temperatur gilt. Arrhenius[2] hat versucht, eine Erklärung für dies eigentümliche Verhältnis zu geben. Nach ihm werden bei der Einwirkung der Säure auf Zink die gewöhnlichen Zinkmoleküle direkt angegriffen, während bei anderen chemischen Reaktionen, die ja stark von der Temperatur beeinflufst werden, im allgemeinen sowohl angreifbare als nicht angreifbare Moleküle vorhanden sind, von denen die Anzahl der ersteren schnell mit der Temperatur wächst. Wenn, wie die Versuche gezeigt haben, bei höheren Konzentrationen der Säure die Temperatur einen Einfluſs ausübt und

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **91**, 1792.

[2] Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. 24, II. Nr. 2.

zwar einen um so gröfseren, je höher die Konzentration der Säure ist, so läfst sich diese Abweichung von dem bei schwacher Konzentration gefundenen Verhältnis dadurch erklären, dafs bei diesen höheren Konzentrationen starke Lösungen von Zinksalzen gebildet werden, welche das Zink vor weiterem Angriff schützen, wenn sie nicht weggebracht werden. Dieses Wegbringen geschieht durch die Gasentwickelung, welche die Flüssigkeit umrührt. Das aber geschieht um so leichter, je gröfser die Beweglichkeit der Flüssigkeit ist, und letztere steigt schnell mit der Temperatur.

VI. Einfluſs organischer Substanzen.

Bei allen Versuchen betreffs des Einflusses organischer Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit, mit Ausnahme der in den Tabellen 12 und 14 angeführten, wurde 0.1-norm. Schwefelsäure angewandt. Der Gehalt der Lösungsflüssigkeit an bei der Untersuchung angewandten organischen Substanzen wurde für sie als Normallösung berechnet. Unter Beibehaltung sonst derselben Bezeichnungen wie früher geben die folgenden Tabellen in der Kolumne 2 anstatt der Konzentration der Säure die Konzentration der Lösungsflüssigkeit hinsichtlich der gelösten organischen Substanzen an.

Aus den im vorigen Kapitel angeführten Versuchen geht hervor, dafs bei Anwendung 0.1-norm. Schwefelsäure wegen der Verschiedenheit der Temperatur die in den folgenden Tabellen angeführten Versuche eigentlich eine kleine Korrektion erfahren müfsten. Da indessen innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe die Temperaturdifferenz nicht mehr als $1—2^0$ beträgt und die diesen Temperaturdifferenzen entsprechenden Korrektionen ganz und gar innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fallen, so sind die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte in dieser Hinsicht nicht korrigiert worden.

(Siehe Tabellen, S. 28 u. 29.)

In der folgenden Figur 4 sind die Resultate der in den Tabellen 10, 11 und 12 angeführten Versuche graphisch dargestellt. Als Abscissen wurden hier die Konzentrationen der Lösungen hinsichtlich des Methyl- oder Äthylalkohols und als Ordinaten die den untersuchten Konzentrationen entsprechenden Mittelwerte der Maximalgeschwindigkeiten abgetragen. Aus diesen Kurven geht hervor, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Methyl- und

Tabelle 10.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Schwefelsäure bei Gegenwart von Methylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30—40%	Auflösungsgeschwindigkeit 40—50%	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30—40%	Durchschnittszahl 40—50%	Gewicht des Zinks
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	—	0.110	17.4	—	0.107	0.0880
3	0.5	0.101	0.104	—			0.0890
4	1.0	0.092	0.098	17.4	0.091	0.094	0.0896
5	1.0	0.090	0.090	17.4			0.0898
6	2.0	0.080	0.080	17.4	—	0.078	0.0896
7	2.0	—	0.076	17.4			0.0896
8	3.0	0.075	0.080	15.4	0.069	0.072	0.0892
9	3.0	0.062	0.064	15.4			0.0894
10	4.0	0.046	0.053	15.4	—	0.054	0.0896
11	4.0	—	0.055	15.4			0.0896
12	5.0	0.048	0.050	15.4	—	0.050	0.0898

Tabelle 11.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Schwefelsäure bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30—40%	Auflösungsgeschwindigkeit 40—50%	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30—40%	Durchschnittszahl 40—50%	Gewicht des Zinks
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.25	0.106	0.110	14.3	0.108	0.110	0.0870
3	0.25	0.110	0.110	14.3			0.0876
4	0.5	0.097	0.102	14.3	0.098	0.102	0.0878
5	0.5	0.098	0.102	14.3			0.0876
6	1.0	—	0.094	13.8	—	0.093	0.0880
7	1.0	—	0.091	13.8			0.0876
8	2.0	—	0.077	15.8	—	0.078	0.0872
9	2.0	—	0.078	15.8			0.0868
10	3.0	0.052	0.058	15.8	0.053	0.057	0.0870
11	3.0	0.054	0.056	15.8			0.0872
12	4.0	0.036	0.040	15.6	0.034	0.038	0.0872
13	4.0	0.031	0.035	15.6			0.0872
14	5.0	0.027	0.027	15.6	0.029	0.030	0.0868
15	5.0	0.030	0.032	15.6			0.0868
16	8.0	—	0.030	15.4	—	0.030	0.0898

Tabelle 12.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	1.0	0.112	0.114	18.5	0.103	0.109	0.0858
3	1.0	0.094	0.104	18.5			0.0860
4	2.0	0.075	0.078	18.5	0.075	0.078	0.0866
5	3.0	0.065	0.074	21.3	0.068	0.077	0.0866
6	3.0	0.070	0.079	21.3			0.0866
7	4.0	0.051	0.061	18.5	0.050	0.057	0.0866
8	4.0	0.049	0.052	18.5			0.0866
9	5.0	0.035	0.042	18.5	0.034	0.045	0.0864
10	5.0	0.032	0.047	18.5			0.0868

Tabelle 13.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von organischen Substanzen.

	Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
			30 bis 40 %	40 bis 50 %		30 bis 40 %	40 bis 50 %	
	1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
Glycerin	2	1.0	0.093	0.096	16.0	0.093	0.095	0.0894
„	3	1.0	0.093	0.093	16.0			0.0896
Mannit	4	1.0	0.086	0.086	15.0	0.091	0.090	0.0892
„	5	1.0	0.096	0.094	15.0			0.0894
Traubenzuck.	6	1.0	0.084	0.081	15.0	0.083	0.080	0.0892
„	7	1.0	0.082	0.078	15.0			0.0892
„	8	0.5	0.107	0.112	17.5	0.107	0.113	0.0894
„	9	0.5	0.107	0.114	17.5			0.0894
Rohrzucker	10	1.0	0.058	0.056	15.0	0.059	0.058	0.0894
„	11	1.0	0.059	0.060	15.0			0.0896
„	12	0.5	0.094	0.091	17.5	0.095	0.093	0.0892
„	13	0.5	0.096	0.094	17.5			0.0892
Resorcin	14	1.0	0.078	0.082	15.9	0.078	0.082	0.0890
Essigsäure	15	0.5	0.142	0.147	15.9	0.142	0.148	0.0886
„	16	0.5	0.142	0.149	15.9			0.0886

Äthylalkohol mit steigender Konzentration abnimmt, wobei jedoch die Abnahme verhältnismäfsig gröfser für niedrigere als für höhere Konzentration der zugesetzten Substanz zu sein scheint. Die Auflösungsgeschwindigkeit erreicht (nach Tab. 11) bei steigender Konzentration der organischen Substanz ein Minimum, worauf sie sich konstant hält. Äthylalkohol scheint die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Schwefelsäure etwas mehr als in Salzsäure zu ver-

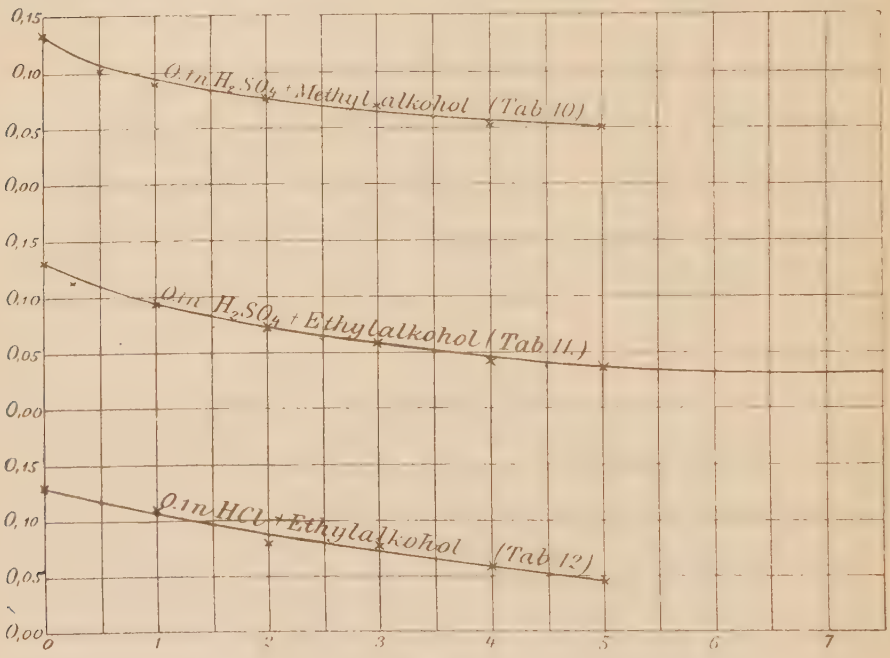

Fig. 4.

ringern. Die in Tab. 13 angeführten Versuche zeigen, dafs der verringernde Einfluſs auf die Auflösungsgeschwindigkeit, den 1-norm. Lösungen von Glycerin, Mannit, Traubenzucker, Resorcin und eine 0.5-norm. Lösung von Rohrzucker ausüben, sehr nahe übereinstimmt mit den entsprechenden Werten für Methyl- und Äthylalkohol. Dagegen zeigt sich die Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit, wenn 1-norm. Rohrzuckerlösung angewandt wird, viel gröfser als bei 1-norm. Lösungen der anderen untersuchten Substanzen. Die Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich die, dafs, da die angewandte Rohrzuckerlösung vollständig invertiert war, in diesem Fall eine doppelt so grofse Anzahl Moleküle in der Lösung vor-

handen war als bei entsprechender Konzentration in den anderen Lösungen. Ein Versuch, bei dem die Rohrzuckerlösung unmittelbar vor Anwendung der Lösung mit Schwefelsäure vermischt wurde, ergab als mittleren Wert für die Auflösungsgeschwindigkeit bei 30—40% und bei 40—50% 0.110 bezw. 0.115 ccm; die Konzentration der Säure war 0.1 und die des Zuckers 0.5-norm. Da die Inversion in diesem Fall nicht vollständig sein konnte, giebt dieser Versuch also eine gute Stütze für die obige Erklärung ab, nach welcher in diesem Fall höhere Werte als die in der Tab. 13 angeführten erhalten werden mufsten.

Aus dem Angeführten geht also hervor, dafs in einer gegebenen Säure die Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks, die durch Nichtelektrolyte bewirkt wird, wahrscheinlich unabhängig ist von der Natur des Nichtelektrolyts und nur von der Anzahl Moleküle abhängt, womit derselbe in die Auflösungsflüssigkeit eingeht. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, zeigt Essigsäure ein von den übrigen untersuchten organischen Substanzen abweichendes Verhalten, was ja auch zu erwarten ist, da diese Säure das Zink angreift.

Um zu sehen, ob bei verschiedenen Konzentrationen der Säure der Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit, den die untersuchten organischen Substanzen ausüben, gleich grofs ist, wurden einige Versuche ausgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle mitgeteilt werden. Bei diesen Versuchen wurde 1-norm. Äthylalkohol angewandt.

In der Kolumne 2 wird die Konzentration der Säure angegeben, in Kolumne 7 und 8 die Differenz zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit, wenn nur Säure angewandt wird (aus Tab. 7), und den bei diesen Versuchen gefundenen Werten bei 30—40 und 40—50%, in Kolumne 9 die Durchschnittszahl der genannten Differenzen.

(Siehe Tabelle, S. 32.)

Wie aus den in Kol. 9 angeführten Durchschnittszahlen hervorgeht, scheint der Einflufs der organischen Substanzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der Säure etwas zuzunehmen. Da indessen der Unterschied zwischen den gefundenen Differenzen nicht sonderlich grofs ist, darf man wohl annehmen, dafs die Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit, die eine gewisse Menge organischer Substanz bewirkt, von der Konzentration der vorhandenen Säure unabhängig ist, sofern nicht die Verschiedenheiten in der Konzentration allzu grofs sind.

Tabelle 14.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei Gegenwart von 1-normalem Äthylalkohol.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30 bis 40 %	Auflösungsgeschwindigkeit 40 bis 50 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30 bis 40 %	Durchschnittszahl 40 bis 50 %	Gewicht des Zinks	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Durchschnittszahl
1	0.1	—	0.094	13.8°	—	0.093	0.0880	—	0.038	0.058
2	0.1	—	0.091	13.8			0.0876			
3	0.15	0.148	0.153	14.6	0.148	0.152	0.0882	0.050	0.044	0.047
4	0.15	0.148	0.150	14.6			0.0882			
5	0.2	0.209	0.209	14.6	0.210	0.212	0.0882	0.054	0.052	0.053
6	0.2	0.210	0.215	14.6			0.0878			
7	0.25	0.267	0.270	14.6	0.269	0.272	0.0876	0.060	0.049	0.055
8	0.25	0.270	0.273	14.6			0.0874			
9	0.3	0.309	0.329	14.6	0.321	0.338	0.0874	0.072	0.052	0.062
10	0.3	0.333	0.346	14.6			0.0872			

VII. Einfluſs von Salzen.

In den folgenden Tabellen wird wie früher die Konzentration der Lösungen hinsichtlich der Salze als Normallösungen angegeben, wobei die Äquivalentgewichte der betreffenden Salze der Berechnung zu Grunde gelegt worden sind. Bei der Untersuchung des Einflusses der Sulfate wurde neben dem Salz 0.1-norm. Schwefelsäure angewendet und bei den Chloriden 0.1-norm. Salzsäure. Die Berechnungen sind dieselben wie im vorhergehenden Kapitel. Aus dem gleichen Grunde wie vorher sind auch bei den in diesem Kapitel angeführten Versuchsreihen Temperaturkorrektionen nicht vorgenommen worden.

Tabelle 15.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumsulfat.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 30—40 %	Auflösungsgeschwindigkeit 40—50 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 30—40 %	Durchschnittszahl 40—50 %	Gewicht des Zinks
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.2	0.132	0.130	16.0	0.130	0.129	0.0888
3	0.2	0.128	0.127	16.0			0.0888
4	0.6	0.107	0.105	16.0	0.110	0.109	0.0894
5	0.6	0.113	0.113	16.0			0.0896
6	1.0	0.101	0.100	16.0	0.099	0.097	0.0900
7	1.0	0.096	0.094	16.0			0 0904
8	1.8	0.085	0.084	16.0	0.085	0.084	0.0904
9	1.8	0.085	0.084	16.0			0.0900

Tabelle 16.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Magnesiumsulfat.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.128	0.129	15.0	0.130	0.127	0.0896
3	0.5	0.131	0.125	15.0			0.0883
4	1.0	0.118	0.116	15.0	0.119	0.118	0.0886
5	1.0	0.120	0.120	15.0			0.0880
6	1.5	0.114	0.114	15.0	0.113	0.113	0.0870
7	1.5	0.112	0.112	15.0			0.0862
8	2.0	0.107	0.104	15.0	0.108	0.108	0.0892
9	2.0	0.108	0.111	15.0			0.0900
10	3.0	0.094	0.097	16.5	0.097	0.100	0.0900
11	3.0	0.099	0.103	16.5			0.0904

Tabelle 17.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Manganosulfat.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.147	0.152	15.2	0.150	0.152	0.0903
3	0.5	0.152	0.152	15.2			0.0908
4	1.0	0.145	0.149	15.2	0.143	0.147	0.0904
5	1.0	0.140	0.144	15.2			0.0904
6	1.5	0.147	0.152	15.2	0.145	0.148	0.0906
7	1.5	0.142	0.144	15.2			0.0906
8	2.0	0.132	0.136	15.2	0.137	0.137	0.0906
9	2.0	0.141	0.138	15.2			0.0906
10	3.0	0.112	0.112	15.0	0.121	0.120	0.0904
11	3.0	0.130	0.127	15.0			0.0904

Tabelle 18.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Zinksulfat.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.0	—	—	16.5°	0.128	0.131	—
2	0.5	0.117	0.117	15.2	0.116	0.121	0.0916
3	0.5	0.115	0 125	15.2			0.0866
4	1.0	0.093	0.100	15.2	0.092	0.097	0.0912
5	1.0	0.091	0.094	15.2			0.0872
6	1.5	0.063	0.070	15.2	—	0.072	0.0892
7	1.5	—	0.074	15.2			0.0892
8	2.0	0.050	0.054	15.2	0.050	0.054	0.0888
9	3.0	0.040	0.040	15.2	0.040	0.040	0.0880
10	4.0	0.012	0.017	22.0	0.015	0.019	0.0866
11	4.0	0.017	0.020	22.0			0.0866

Tabelle 19.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlornatrium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40 %	40—50 %		30—40 %	40—50 %	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	0.5	0.095	0.110	15.4	0.095	0.110	0.0878
3	1.0	0.089	0.095	15.4	0.089	0.095	0.0878
4	1.5	0.095	0.100	15.4	0.095	0.100	0.0878
5	2.0	0.150	0.155	16.0	0.147	0.153	0.0900
6	2.0	0.144	0.051	16.0			0.0892
7	2.5	0.171	0.174	16.0	0.169	0.171	0.0892
8	2.5	0.167	0.167	16.0			0.0890
9	3.0	0.169	0.178	18.0	0.169	0.178	0.0882
10	4.0	0.189	0.197	18.0	0.189	0.197	0.0884

Tabelle 20.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	0.25	0.125	0.137	16.0	0.125	0.136	0.0886
3	0.25	0.125	0.134	16.0			0.0886
4	0 5	0.111	0.127	16.0	0.109	0.126	0.0890
5	0.5	0.107	0.125	16.0			0.0886
6	1.0	0.105	0.112	16.0	0.107	0.113	0.0886
7	1.0	0.109	0.113	16.0			0.0886
8	1.5	0.117	0.127	17.2	0.112	0.123	0.0884
9	1.5	0.107	0.118	17.2			0.0886
10	2.0	0.149	0.160	17.0	0.149	0.157	0.0888
11	2.0	0.148	0.154	17.0			0.0888
12	3.0	0.224	0.229	17.0	0.223	0.227	0.0882
13	3.0	0.222	0.225	17.0			0.0890
14	3.5	0.251	0.244	17.0	0.251	0.246	0.0890
15	3.5	0.251	0.247	17.0			0.0890

Tabelle 21.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorammonium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit		Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl		Gewicht des Zinks
		30—40%	40—50%		30—40%	40—50%	
1	0.0	—	—	18.0°	0.129	0.131	—
2	0.5	0.096	0.118	23.5	0.098	0.115	0.0866
3	0.5	0.099	0.112	23,5			0.0868
4	1.0	0.125	0.135	23.5	0.127	0 139	0.0858
5	1.0	0.128	0.142	23.5			0.0862
6	2.0	0.183	0.191	23.0	0.188	0.196	0.0864
7	2.0	0.193	0.200	23.0			0.0864
8	3.0	0.298	0.311	20.0	0.305	0.316	0.0868
9	3.0	0.311	0.321	20.0			0.0868
10	4.0	0.364	0.373	20.0	0.363	0.377	0.0868
11	4.0	0.361	0.381	20.0			0.0866

Tabelle 22.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlormagnesium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Gewicht des Zinks
1	0.0	—	—	—	18.0°	—	0.129	0.131	—
2	0.2	—	0.132	0.144	19.0	—	0.129	0.138	0.0894
3	0.2	—	0.126	0.131	19.0				0.0892
4	0.5	—	0.107	0.121	17.7	—	0.105	0.117	0.0886
5	0.5	—	0.103	0.112	17.7				0.0890
6	1.0	—	0.094	0.096	17.7	—	0.098	0.102	0.0896
7	1.0	—	0.101	0.107	17.7				0.0892
8	1.5	—	0.120	0.135	17.7	—	0.122	0.135	0.0890
9	1.5	—	0.124	0.134	17.7				0.0898
10	2.0	—	0.131	0.141	17.7	—	0.131	0.141	0.0906
11	2.0	—	0.130	0.141	17.7				0.0902
12	3.0	—	0.163	0.163	17.0	—	0.156	0.157	0.0878
13	3.0	—	0.148	0.150	17.0				0.0878
14	4.0	—	0.175	0.160	19.0	—	0.174	0.164	0.0892
15	4.0	—	0.172	0.167	19.0				0.0896
16	6.0	0.118	0.108	0.105	19.0	0.117	0.109	0.104	0.0892
17	6.0	0.115	0.110	0.102	19 0				0.0896
		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %	
18	7.0	0.095	0.090	0.085	19.0	0.097	0.091	0.085	0.0896
19	7.0	0.099	0.091	0.085	19.0				0.0892

(Siehe Tabelle 23, S. 37.)

Was die Sulfate betrifft, so scheint ihre Wirkung für verschiedene Salze sehr verschieden zu sein. Von den untersuchten Sulfaten erhöht Manganosulfat bei schwächerer Konzentration etwas die Auflösungsgeschwindigkeit, nicht dagegen bei höherer Konzentration. Die drei anderen Sulfate vermindern stets die Auflösungsgeschwindigkeit und dies um so mehr, je stärker die Konzentration der Salze ist. Die Verminderung ist jedoch nicht proportional der zugesetzten Salzmenge, sondern verhältnismäfsig gröfser für kleine als für grofse Salzmengen. In einer Mischung von einem Sulfat und Schwefelsäure bilden sich stets, wie Ostwald[1] gezeigt hat, beträchtliche Mengen von sauren Salzen, wodurch also die Konzentration der Säure geändert wird. Die Verhältnisse werden hier-

[1] Grundrifs d. allgem. Chem., S. 348.

Tabelle 23.

Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorcalcium.

Nr.	Konz.	Auflösungsgeschwindigkeit 20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Temp. im Wasserbade	Durchschnittszahl 20 bis 30 %	30 bis 40 %	40 bis 50 %	Gewicht des Zinks
1	0.0	—	—	—	18.0°	—	0.129	0.131	—
2	0.25	—	0.123	0.137	18.0	—	0.124	0.139	0.0886
3	0.25	—	0.125	0.140	18.0				0.0890
4	0.5	—	0.108	0.117	17.0	—	0.110	0.117	0.0886
5	0.5	—	0.111	0.117	17.0				0.0886
6	1.0	—	0.111	0.120	18.0	—	0.113	0.123	0.0890
7	1.0	—	0.114	0.125	18.0				0.0890
8	1.5	—	0.129	0.154	18.0	—	0.131	0.154	0.0888
9	1.5	—	0.133	0.154	18.0				0.0888
10	2.0	—	0.163	0.175	17.0	—	0.170	0.184	0.0886
11	2.0	—	0.176	0.193	17.0				0.0886
12	3.0	—	0.223	0.216	17.0	—	0.206	0.202	0·0882
13	3.0	—	0.188	0.188	17.0				0.0876
		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %		10 bis 20 %	20 bis 30 %	30 bis 40 %	
14	4.0	0.191	0.178	0.169	17.5	0.190	0.178	0.171	0.0886
15	4.0	0.188	0.178	0.172	17.5				0.0884
16	6.0	0.176	0.167	0.144	17.5	0.175	0.169	0.143	0.0886
17	6.0	0.173	0.151	0.142	17.5				0.0890

durch sehr kompliziert, weshalb die eben erwähnten Versuche kaum geeignet sein dürften, eine klare Vorstellung von dem Einflufs zu geben, den die Salze im allgemeinen auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausüben. Bei Mischungen von Chloriden und Salzsäure findet sich dagegen nicht der erwähnte störende Nebenumstand. Bei der Diskussion der Frage, betreffs des Einflusses der Salze auf die Auflösungsgeschwindigkeit, gehe ich daher im Folgenden aus von den von mir gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Chloride. In der folgenden Figur 5 wird auf gleiche Weise wie bei der vorhergehenden Figur der Einflufs der Chloride auf die Auflösungsgeschwindigkeit durch Kurven veranschaulicht. Wie aus den Versuchen hervorgeht, wirken die Chloride in der Weise ein, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration der Salze zuerst langsam sinkt, ein Minimum erreicht und dann verhältnismäfsig schnell steigt. Für Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium besteht dies Steigen fort bei allen untersuchten Konzentrationen

der Salze, bei Anwendung von Chlormagnesium und Chlorcalcium wird dagegen ein Maximum erreicht, worauf die Auflösungsgeschwindigkeit abnimmt.

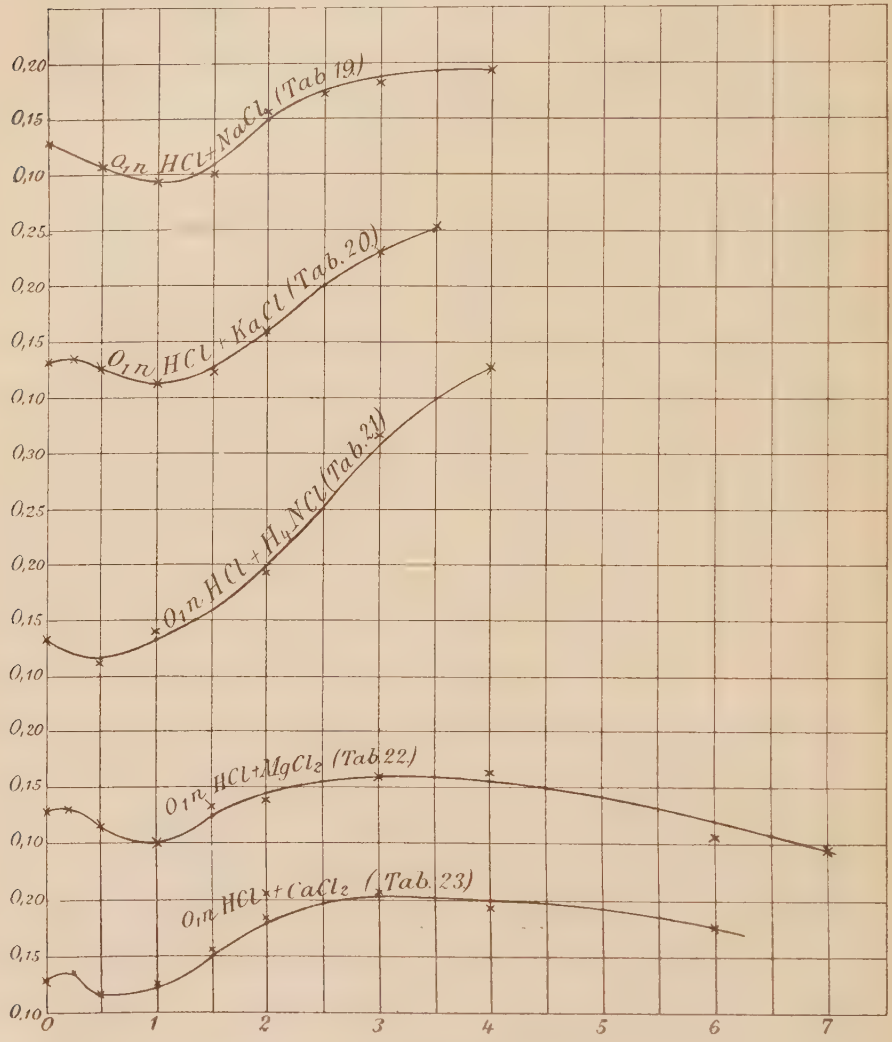

Fig. 5.

VIII. Verhältnis des elektrischen Leitungsvermögens zur Auflösungsgeschwindigkeit.

Obwohl es unzweifelhaft zu sein scheint, dafs — infolge der im gewöhnlichen Zink vorkommenden Verunreinigungen durch an-

dere Metalle — bei der Berührung des Zinks mit einem Elektrolyt galvanische Lokalströme auftreten, so kann man doch diesen Umstand nicht als den einzigen Faktor betrachten, durch den die Auflösungsgeschwindigkeit bedingt wird. Verhielte es sich nämlich so, so müfste ja, wenn Zink derselben Sorte angewandt wird, die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein dem Leitungsvermögen der Lösungsflüssigkeit, was jedoch keineswegs der Fall ist. Da, wie Weeren[1] gezeigt hat, auch reines Zink ohne Schwierigkeit sich löst, wenn die das Zink umgebende Wasserstoffhülle entfernt wird, so mufs die direkte chemische Einwirkung der Säure auf das Zink auch bei der Auflösung von unreinem Zink eine wichtige Rolle spielen. Es ist daher zu vermuten, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit von gewöhnlichem Zink in einer Säure teils abhängig ist von der Einwirkung der galvanischen Lokalströme und teils von der direkten chemischen Einwirkung der Säure auf das Zink. Was sonst im allgemeinen als für die Reaktionsgeschwindigkeit geltend befunden worden ist, mufs auch bezüglich der chemischen Einwirkung der Säure auf das Zink seine Geltung haben. Nun hat sich, wie Arrhenius[2] es vorausgesagt hat, die Reaktionsgeschwindigkeit in allen untersuchten Fällen als proportional dem Leitungsvermögen — oder, besser gesagt, der Anzahl Ionen — der reagierenden Körper erwiesen, was daher mit aller Wahrscheinlichkeit auch hier der Fall sein wird. Geht man also von der Annahme aus, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit sowohl durch die galvanischen Lokalströme als durch die chemische Einwirkung der Säure auf das Zink bedingt wird, so mufs ja eine Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens der Lösungsflüssigkeit auf diese beiden Faktoren einwirken. Wenn x die Menge des Zinks bedeutet, die gelöst worden ist, E eine Konstante, die von der elektromotorischen Kraft bei dem von dem Zink und seinen Verunreinigungen gebildeten Element abhängig ist, l das Leitungsvermögen der Lösung in ihrer Gesamtheit, l_1 das Leitungsvermögen der Säure und K eine Konstante, die von der chemischen Affinität zwischen der Säure und dem Metall abhängig ist, so kann die Auflösungsgeschwindigkeit in einem gegebenen Augenblick folgendermafsen ausgedrückt werden:

$$\frac{dx}{dt} = E.l + K.l_1 \qquad (1)$$

[1] l. c.

[2] *Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl.* 8, Nr. 14, S. 59.

Wenn die Lösungsflüssigkeit nur Säure enthält, so ist $l = l_1$, und die Formel erhält das Aussehen:

$$\frac{dx}{dt} = l(E + K).$$

In diesem Falle sollten also die Auflösungsgeschwindigkeiten, wenn sie bei Anwendung verschieden stark konzentrierter Lösungen derselben Säure verglichen werden, proportional sein dem Leitungsvermögen der betreffenden Lösungen. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, in der ich einige von mir gefundene Werte für die Auflösungsgeschwindigkeit und die entsprechenden Werte für das elektrische Leitungsvermögen nach KOHLRAUSCH[1] zusammengestellt habe, wächst jedoch bei steigender Konzentration die Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend schneller, als diese Proportionalität es erfordert.

Tabelle 24.

Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zum elektrischen Leitungsvermögen bei der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Zink.

Konz. der Säure	Salzsäure		Schwefelsäure	
	Auflösungsgeschwindigkeit	Leitungsvermögen	Auflösungsgeschwindigkeit	Leitungsvermögen
0.05 n	0.05	$\frac{1}{2}.3380 \cdot 10^8$	—	$\frac{1}{2}.2370 \cdot 10^8$
0.1 n	0.130	$1.3290 \cdot 10^8$	0.131	$1.2120 \cdot 10^8$
0.2 n	0.280	$2.3200 \cdot 10^8$	0.264	$2.1990 \cdot 10^8$

Dafs also die für die Auflösungsgeschwindigkeit gefundenen Werte nicht mit dem übereinstimmen, was man nach der Theorie erwarten sollte, deutet darauf hin, dafs noch andere Umstände als die in Betracht gezogenen auf die Auflösungsgeschwindigkeit einwirken. Wie SPRING und AUBEL[2] gezeigt haben, findet an der Berührungsfläche zwischen dem Metall und der Säure eine bedeutende lokale Erwärmung statt. Da diese Erwärmung nicht notwendigerweise in demselben Augenblick gleich grofs ist für alle Punkte, können Thermoströme entstehen, durch welche die Wirkung der galvanischen Lokalströme vermehrt wird.

[1] Pr. Physik, 8. Aufl., S. 483.

[2] *Zeitsch. phys. Chem.* **1887**, 465.

Da ferner die Konzentration der Zinksalzlösung in der Flüssigkeitsschicht, die das Zink zunächst berührt, infolge der durch die Gasströme bewirkten Umrührung unaufhörlich sich ändert und daher in einem gegebenen Augenblick an verschiedenen Punkten der Zinkoberfläche verschieden sein mufs, so können auch hierdurch Potentialdifferenzen auftreten, die ebenfalls dazu beitragen, die Wirkung der galvanischen Lokalströme zu vermehren. Da die Wirkung dieser Thermo- und Konzentrationsströme mit der Konzentration der Säure oder, besser gesagt, mit der Auflösungsgeschwindigkeit wachsen mufs, so wird also die Konstante E in der Formel (1) von der Auflösungsgeschwindigkeit abhängig sein und mit ihr wachsen. Auf diese Weise dürfte der Unterschied zwischen den durch Experiment gefundenen und den von der Theorie geforderten Resultaten zu erklären sein.

Wenn die Einwirkung verschiedener Säuren auf Zink verglichen wird, so mufs die Auflösungsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration der Säuren langsamer wachsen für die Säure, bei der der Dissoziationsgrad schneller abnimmt. Die in Tab. 24 angeführten Versuche mit Salz- und Schwefelsäure zeigen bei Vergleichung mit den entsprechenden Werten für das Leitungsvermögen, dafs dies wirklich der Fall ist.

Gehen wir nun zur Betrachtung der Fälle über, wo neben der Säure andere Elektrolyte oder Nichtelektrolyte sich gelöst in der Lösungsflüssigkeit finden, so können offenbar unter solchen Verhältnissen Veränderungen nicht nur im totalen Leitungsvermögen der Lösungsflüssigkeit, sondern auch im Dissoziationsgrad der Säure auftreten. Wenn zu der Lösung eines Elektrolytes ein Nichtelektrolyt hinzugesetzt wird, so wird bekanntlich das Leitungsvermögen dadurch vermindert. Arrhenius,[1] der besonders die Frage betreffs des Leitungsvermögens bei Lösungen von Elektrolyten unter Zusatz von Nichtelektrolyten studiert hat, hat gezeigt, dafs für stark dissoziierte Elektrolyte der Dissoziationsgrad bei Zusatz von Nichtelektrolyten bis zu 10 % nicht nennenswert sich verändert. Wahrscheinlich ändert sich der Dissoziationsgrad auch bei Zusatz von gröfseren Mengen Nichtelektrolyte nicht sonderlich stark. In der oben angeführten Formel (1) bleibt also der letztere der beiden rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Ausdrücke nahezu unverändert, wenn Nichtelektrolyte der Lösungsflüssigkeit zugesetzt werden,

[1] *Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl.* **18**, I. Nr. 5, S. 18.

während dagegen der Wert des ersten Ausdrucks wegen der Abnahme des Leitungsvermögens sinken mufs. In der folgenden Tabelle finden sich die für die Auflösungsgeschwindigkeit in 0.1-normaler Schwefelsäure bei Gegenwart von Äthylalkohol gefundenen Werte zusammengestellt mit den von mir gemessenen entsprechenden Werten für das Leitungsvermögen.

Tabelle 25.

Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zum elektrischen Leitungsvermögen bei der Einwirkung von 0.1-normaler Schwefelsäure auf Zink bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Konzentration des Äthylalkohols	Auflösungsgeschwindigkeit 40—50 %	Leitungsvermögen
0.0 n	0.131	0.221
1.0 n	0.093	0.190
2.0 n	0.078	0.155
3.0 n	0.057	0.131
4.0 n	0.038	0.111
5.0 n	0.030	0.095

Aus der Tabelle geht hervor, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit und das elektrische Leitungsvermögen sich nicht auf gleiche Weise verändern. Erstere nimmt bedeutend schneller ab als letztere. Die Verminderung des Wertes für den Ausdruck $E.l$ in der Formel (1), die eintritt, wenn Nichtelektrolyte sich in der Lösungsflüssigkeit vorfinden, scheint nicht genügend zu sein, um die grofse Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit zu erklären. Dagegen dürfte auch hier das Vorhandensein von Thermo- und Konzentrationsströmen die Abweichung erklären können, da die Wirksamkeit dieser Ströme mit der Auflösungsgeschwindigkeit abnimmt. Auf diese Weise mufs eine Abweichung von dem von der Theorie geforderten Werte entstehen und zwar nach derselben Richtung hin, wie die durch Experiment gefundenen Werte sie zeigen.

Wenn neben der Säure ein Salz sich in der Lösungsflüssigkeit gelöst findet, so gestalten sich die Verhältnisse anders. Der Zusatz von Salz zu einer Säurelösung vermindert den Dissoziationsgrad der Säure, was aus Arrhenius' Untersuchungen betreffs des elektrischen Leitungsvermögens von Mischungen[1] hervorgeht. Gleichzeitig hier-

[1] *Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl.* **12**, I. Nr. 5.

mit wächst das Leitungsvermögen der gesamten Lösung. Von den in der obigen Formel vorkommenden Ausdrücken $E.l$ und $K.l_1$ wird also der erste bei steigender Konzentration des Salzes nach einem Maximum hin wachsen, das ungefähr mit dem Punkte zusammenfällt, wo die Salzlösung ihr Maximum des Leitungsvermögens hat. Der zweite Ausdruck wird dagegen mit steigendem Salzgehalt unaufhörlich sinken. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist also in diesem Falle das Resultat der Wirkung zweier Faktoren, von denen der eine mit steigender Konzentration des Salzes wächst, der andere dagegen abnimmt. Bei Betrachtung der in Fig. 5 gegebenen Kurve für den Einfluſs der Chloride auf die Auflösungsgeschwindigkeit sieht man, daſs dies Ergebnis theoretischer Überlegung sich mit den gefundenen Resultaten vereinigen läſst.

In der folgenden Tabelle finden sich die von mir gefundenen Resultate bezüglich der Lösung von Zink in Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalium zusammengestellt mit den aus Kohlrausch's[1] Tabellen berechneten Werten für das Leitungsvermögen der Säure, des Salzes und der gesamten Lösung.

Tabelle 26.

Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit zum elektrischen Leitungsvermögen, wenn Zink in 0.1-norm. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorkalium gelöst wird.

Konz. des Salzes	Beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit 40—50 %	Leitungsvermögen der Säure	Leitungsvermögen des Salzes	Leitungsvermögen der Lösung
0.0 n	0.131	0.324	—	0.324
0.25 n	0.136	0.307	0.245	0.552
0.5 n	0.126	0.297	0.464	0.761
1.0 n	0.113	0.271	0.911	1.182
1.5 n	0.123	0.245	1.320	1.565
2.0 n	0.157	0.224	1.714	1.938
3.0 n	0.227	0.197	2.460	2.657
3.5 n	0.246	0.180	2.770	2.950

Bei steigender Konzentration der Salzlösung muſs der Ausdruck Kl_1 in der Gleichung (1) immer kleiner und kleiner werden und kann bei starken Salzlösungen — praktisch genommen — nur

[1] *Wied. Ann.* **26** (1885), 195.

von geringer Bedeutung im Vergleich mit dem ersten sein. In einer Salzlösung spielt jedoch die Gegenwart der Säure eine sehr wichtige Rolle, denn wenn infolge der galvanischen Lokalströme Kationen an den elektronegativen Verunreinigungen im Zink ausgeschieden werden, so wird die Polarisation dadurch aufgehoben, dafs bei Gegenwart von Säure das Salz sich wiederbildet, und der elektrolytische Prozefs kann auf diese Weise fortgehen. Die Polarisation mufs daher als die Ursache dafür angesehen werden, dafs Zink — wie aus A. J. C. Snyders'[1] Untersuchungen hervorgeht — sich in gewöhnlichen Salzlösungen so äufserst langsam auflöst.

Das Leitungsvermögen wächst mit steigender Konzentration unabgebrochen bei Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium, erreicht dagegen für Chlorcalcium und Chlormagnesium ungefähr bei einer Konzentration von 25 % ein Maximum. Dasselbe Verhalten zeigen auch die von mir für diese Salze gefundenen Kurven (Fig. 5), obwohl das Maximum für $MgCl_2$ und $CaCl_2$ etwas früher eintritt, als man auf Grund des Leitungsvermögens erwarten sollte. Wie schon erwähnt, verschiebt sich aber das Maximum der Auflösungskurven bei Anwendung von starken Salzlösungen recht bedeutend, was offenbar eine Komplikation mit sich führt, die die hierbei gefundenen Resultate nicht streng vergleichbar macht. Diese Verschiebung giebt indessen eine Stütze für meine obige Annahme ab, denn wenn die direkte chemische Einwirkung der Säure bei Anwendung starker Salzlösungen keine nenneswerte Rolle spielt, so müssen die galvanischen Lokalströme, welche nicht in demselben Grade von der Gröfse der Oberfläche abhängen wie die chemische Einwirkung der Säure, um so kräftiger wirken, je weniger Zinksalz die Lösung enthält und je mehr Säure sich disponibel findet zur Aufhebung der Polarisation. Folglich mufs auch die Auflösungsgeschwindigkeit früher ihr Maximum erreichen, als wenn schwache Salzlösung angewandt wird, in welchem Falle die Auflösungsgeschwindigkeit in höherem Grade abhängt von der direkten chemischen Einwirkung der Säure, die ihrerseits durch die Gröfse und Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt wird.

Es dürfte hier auch angebracht sein, an das Verhalten der Induktionszeit zu erinnern, wenn die Lösungsflüssigkeit Chloride enthält. Die Induktionszeit wird nämlich unter solchen Verhältnissen stets vermindert, und dies unabhängig davon, ob die Maximalauf-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **78**, 936.

lösungsgeschwindigkeit gröfser oder kleiner wird als bei Anwendung von Säure allein. Je mehr Salz die Lösung enthält, um so kürzer wird auch die Induktionszeit. Dies deutet darauf hin, dafs während der Induktionszeit die Reaktion hauptsächlich von den galvanischen Lokalströmen abhängt und dafs die direkte Einwirkung der Säure auf das Zink sich erst geltend zu machen beginnt, wenn die Oberfläche infolge der elektrolytischen Prozesse, die an derselben vor sich gehen, uneben geworden ist. Die Verunreinigungen im Zink befördern also mittelbar den direkten Angriff der Säure auf das Zink dadurch, dafs die auftretenden galvanischen Lokalströme die Beschaffenheit der Oberfläche verändern.

IX. Schlufsübersicht.

Aus den Untersuchungen, über die ich nunmehr berichtet, geht hervor:

1. dafs bei der Auflösung von Zink in stark verdünnter Säure zwei Perioden unterschieden werden können. Während der ersten, der sog. Induktionsperiode, werden an der Oberfläche Wasserstoffblasen gebildet, die infolge der Langsamkeit, mit der sie sich ablösen, die direkte Berührung des Metalls mit der Säure in hohem Grade verhindern, weswegen während dieser Periode nur ein unbedeutender Teil des Zinks gelöst wird. Während der andern Periode, der eigentlichen Auflösungsperiode, wächst die Auflösungsgeschwindigkeit ziemlich schnell bis zu einem Maximum, worauf sie sich ziemlich lange nahezu konstant hält und dann langsam sinkt, um schliefslich Null zu werden. Dieses Maximum ist bei Temperaturen, die nur um wenige Grade voneinander entfernt sind, ungefähr an derselben Stelle der Lösungskurve gelegen, trifft aber bei gröfseren Temperaturunterschieden früher ein bei niedrigeren und später bei höheren Temperaturen. Früher trifft auch das Maximum ein, wenn neben der Säure sich Chloride in gröfserer Menge in der Lösungsflüssigkeit vorfinden;

2. dafs die Auflösungsgeschwindigkeit wahrscheinlich durch zwei Faktoren bedingt wird, nämlich teils durch elektrische Lokalströme, teils durch die direkte chemische Einwirkung der Säure auf das Zink. Wenn die Zusammensetzung der Lösungsflüssigkeit verändert wird, so wird die Auflösung des Zinks beschleunigt oder verzögert, je nachdem die Veränderung die Wirksamkeit dieser beiden Faktoren erhöht oder vermindert;

3. dafs bei steigender Konzentration die Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure und Schwefelsäure nicht proportional dem elektrischen Leitungsvermögen der Säure ist, sondern schneller wächst, als diese Proportionalität es fordert. Bei steigender Konzentration wächst die Auflösungsgeschwindigkeit für Salzsäure bedeutend schneller als für Schwefelsäure, was sich daraus erklärt, dafs der Dissoziationsgrad schneller abnimmt für Schwefelsäure als für Salzsäure;

4. dafs die Temperatur einen um so gröfseren Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit ausübt, je stärker die Konzentration der Säure ist. Bei sehr schwachen Konzentrationen scheint die Temperatur keinen nennenswerten Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit auszuüben;

5. dafs Nichtelektrolyte die Auflösungsgeschwindigkeit vermindern, die Gröfse der Verminderung aber nicht proportional der vorhandenen Menge von Nichtelektrolyten, sondern verhältnismäfsig gröfser für kleine als für grofse Mengen der gelösten Substanz ist. In einer gegebenen Säurelösung wird die Auflösungsgeschwindigkeit durch Gegenwart verschiedener Nichtelektrolyte ungefähr gleich stark vermindert, wenn eine gleich grofse Anzahl Moleküle der betreffenden Substanzen in der Lösung vorhanden sind. Innerhalb der von mir untersuchten Grenzen scheint die durch Nichtelektrolyte bewirkte Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der Säure etwas zuzunehmen;

6. dafs von den untersuchten Elektrolyten die Salze, die an und für sich in geringem Grade auf Zink einwirken, sich — soweit nicht infolge Bildung von sauren Salzen die Konzentration der Säure sich ändert — so verhalten, dafs bei Zusatz von geringeren Mengen Salz die Auflösungsgeschwindigkeit sinkt, dagegen steigt, wenn die Salzmenge noch weiter vermehrt wird. Bei fortgesetzter Vermehrung der Salzmenge bewirken nur diejenigen Salze ein Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit, die ein Maximum des elektrischen Leitungsvermögens bewirken. Das Verhalten der Salze scheint so erklärt werden zu können, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit die Resultante der Wirkung zweier Faktoren ist, deren einer, die chemische Wirkung der Säure auf das Zink, bei Zusatz von Salz zur Lösung einen geringen Einflufs ausübt wegen der Verminderung des Dissoziationsgrades der Säure. Der andere, die Wirkung der

galvanischen Lokalströme, wird dagegen bei Zusatz von Salz zur Lösung verstärkt infolge der dadurch bewirkten Steigerung des Leitungsvermögens.

Die vorstehende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Hochschule zu Stockholm ausgeführt worden. Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Professor S. Arrhenius, erlaube ich mir hier meinen wärmsten Dank auszusprechen für das Interesse, mit dem er meiner Arbeit gefolgt ist, und für die vielen wertvollen Ratschläge und Auskünfte, die er mir freundlichst hat zu teil werden lassen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule.